# Infrarotspektroskopische Untersuchungen zum H-D-Austausch an Oxidkatalysatoren

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Athanasios Zachos
aus Karditsa

Düsseldorf 1980

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543910_0013

# Infrarotspektroskopische Untersuchungen zum H-D-Austausch an Oxidkatalysatoren

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Athanasios Zachos
aus Karditsa

Düsseldorf 1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Baumgarten

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-H. Perkampus

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juni 1980

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1977 bis April 1980 im Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf unter der Leitung von Herrn Professor Dr. E. Baumgarten durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Baumgarten, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, seine Unterstützung bei deren Durchführung und die wertvollen Diskussionen bei der Deutung der Meßergebnisse.

Dem Institusdirektor Herrn Professor Dr. H.-H. Perkampus sei für das stetige Interesse an der Arbeit und für die von ihm zur Verfügung gestellten Mittel des Institutes gedankt.

Frau U. Köhler danke ich für jederzeit freundlich gewährte Hilfe bei der Durchführung zahlreicher analytischer Bestimmungen und der Herstellung vieler Katalysatoren.

Herrn K.-P. Werner danke ich für die Anfertigung der Zeichnungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt mein Dank für die finanzielle Förderung der Arbeit.

INHALTSVERZEICHNIS


| | | Seite |
|---|---|---|
| 1. | Einleitung | 1 |
| 2. | Problemstellung | 4 |
| 3. | Theoretischer Teil | 6 |
| 3.1. | Infrarotspektroskopie | 6 |
| 3.1.1. | Grundlagen der Infrarotspektroskopie | 6 |
| 3.1.2. | Anwendung der IR-Spektroskopie zur Untersuchung adsorbierter Moleküle | 7 |
| 3.1.3. | Spezielle Probleme bei der Verwendung der IR-Spektroskopie bei kinetischen Messungen an adsorbierten Schichten | 9 |
| 3.1.4. | Die Fouriertransform-IR-Spektroskopie | 10 |
| 3.1.4.1. | Theoretische Grundlagen | 10 |
| 3.1.4.2. | Vorteile der Fourier-IR-Spektroskopie | 11 |
| 3.2. | Isotopen-Austausch und heterogene Katalyse | 13 |
| 3.2.1. | Anwendung von Isotopen bei analytischen Methoden | 13 |
| 3.2.2. | Bedeutung des Isotopenaustausches bei der heterogenen Katalyse | 14 |
| 3.2.3. | H-D-Austausch auf $Al_2O_3$- und $SiO_2$-$Al_2O_3$-Katalysatoren | 17 |
| 3.3. | Die Aluminiumoxid-Oberfläche | 20 |
| 4. | Experimenteller Teil | 26 |
| 4.1. | Apparativer Aufbau | 26 |
| 4.2. | Das Fouriertransform-IR-Spektralphotometer | 31 |
| 4.3. | Die Meßküvette | 35 |
| 4.4. | Probenvorbereitung | 38 |
| 4.4.1. | Verwendete Katalysatoren | 38 |
| 4.4.2. | Verwendete Gase und Kohlenwasserstoffe | 42 |
| 4.5. | Versuchsdurchführung | 44 |

| | | Seite |
|---|---|---|
| 5. | Ergebnisse und Diskussion | 47 |
| 5.1. | Spektroskopische Charakterisierung der Katalysatoren | 47 |
| 5.1.1. | IR-Spektren von γ- und η-Aluminiumoxid | 47 |
| 5.1.2. | Das Infrarotspektrum der halogenierten Aluminiumoxide | 60 |
| 5.1.3. | IR-Spektren von Silizium-Aluminiumoxiden | 67 |
| 5.2. | $CO_2$-Adsorption | 77 |
| 5.2.1. | $CO_2$-Adsorption an Aluminiumoxid | 77 |
| 5.2.2. | Emissionsspektren des chemisorbierten $CO_2$ auf γ-$Al_2O_3$ | 94 |
| 5.2.3. | Bestimmung der Zentrenzahlen für die $CO_2$-Adsorption | 96 |
| 5.2.4. | $CO_2$-Adsorption an Silizium-Aluminiumoxiden | 104 |
| 5.3. | H-D-Austausch zwischen Benzol bzw. Benzol-$d_6$ und den OD- bzw. OH-Gruppen oxidischer Oberflächen | 108 |
| 5.3.1. | Untersuchungen an reinen Aluminiumoxiden | 108 |
| 5.3.2. | Untersuchungen an halogenierten Aluminiumoxiden | 126 |
| 5.3.3. | Untersuchungen an Silizium-Aluminiumoxiden | 128 |
| 5.4. | H-D-Austausch zwischen anderen Kohlenwasserstoffen und OD-Gruppen oxidischer Oberflächen | 134 |
| 5.5. | H-D-Austausch zwischen Wasserstoff bzw. Deuterium und OD- bzw. OH-Gruppen oxidischer Oberflächen | 140 |
| 6. | Zusammenfassung | 145 |
| | Literaturverzeichnis | 147 |
| | Lebenslauf | 153 |

# 1. EINLEITUNG

Aluminiumoxid wird in großem Umfang als Katalysator und Katalysatorträger eingesetzt.

Schon seit dem achtzehnten Jahrhundert ist die katalytische Dehydratisierung von Äthanol an Aluminiumoxid bekannt. S A B A T I E R [1] berichtet im zweiten Jahrzehnt dieses Jahrhunderts über die Anwendung von Aluminiumoxid als Katalysator bei verschiedenen Reaktionen. Seitdem hat die Katalyse in der chemischen Industrie in steigendem Maße an Bedeutung gewonnen und die Anwendung von Aluminiumoxid in katalytischen Prozessen ständig zugenommen.

In der Katalysatortechnik wird Aluminiumoxid heute meist als Katalysatorträger verwendet. Es dient als Trägermaterial für Oxide und Mischoxide sowie für Metalle. Chromoxid-Aluminiumoxid- und Molybdänoxid-Aluminiumoxid-Katalysatoren werden für die Isomerisierung von Paraffinen eingesetzt. Von besonderer Bedeutung ist die Anwendung von Aluminiumoxid als Trägermaterial bei den katalytischen Reformierprozessen, bei denen Paraffinkohlenwasserstoffe isomerisiert und cyclisiert werden und so zur Herstellung klopffester Treibstoffe aus den natürlichen Benzinvorkommen dienen.

Die - bei diesem wirtschaftlich sehr bedeutungsvollen Verfahren - verwendeten Katalysatoren besitzen als Trägermaterial in der Hauptsache die Aluminiumoxid-Modifikationen $\gamma$- und $\eta$-$Al_2O_3$. Um die katalytische Wirksamkeit zu verstärken, werden Oxide mit geringem Fluor- oder Chlorgehalt verwendet oder es wird Silizium-Aluminiumoxid eingesetzt.

Als Metallkomponente bei Reformierkatalysatoren dient meistens feinverteiltes Platin auf dem Trägermaterial. Die Bedeutung der Träger liegt einerseits darin, daß sie einen hohen Metallverteilungsgrad ermöglichen und andererseits die Neigung der Metalle zum Zusammensintern wesentlich verhindern können. Außerdem kann der Träger bei den in der Reformiertechnik eingesetzten bifunktionellen Katalysatoren gleichzeitig - und unabhängig von der metallischen Komponente - bestimmte Reaktionstypen beschleunigen. So ist Platin als Hydrier-Dehydrier-Katalysator bekannt, während Aluminiumoxide z.B. die Strukturisomerisierung von Alkenen katalysieren.

Die katalytische Wirkung des reinen Aluminiumoxids zeigt sich auch bei anderen Reaktionen. Die o-p-$H_2$- und $H_2$-$D_2$-Gleichgewichtsreaktionen laufen bereits bei niedrigen Temperaturen (78 K) ab [2-4].
Aluminiumoxid aktiviert auch schon bei Zimmertemperatur die Doppelbindungsisomerisierung und cis-trans-Isomerisierung [5-10], wie auch Austauschreaktionen von Alkenen mit Deuterium [5, 11, 12].

Trotz des weitgehenden Interesses für die katalytischen Eigenschaften des Aluminiumoxids ist wenig über die Struktur der Aluminiumoxid- Oberfläche bekannt. Versuche zur Charakterisierung der chemischen Natur der Oberfläche von Aluminiumoxid und zur Bestimmung der aktiven Zentren für verschiedene katalytische Reaktionen waren das Thema zahlreicher Arbeiten der letzten Jahre.

Hierbei hat sich insbesondere die Infrarotspektroskopie als wertvolles Hilfsmittel erwiesen. Direkte spektroskopische Untersuchungen sowie Untersuchungen über die Veränderung der Spektren von adsorbierten Substanzen sind für die Identifizierung von LEWIS- und BRÖNSTED-Säure-Zentren, wie auch anderer Zentrenarten der Aluminiumoxidoberfläche eingesetzt worden.

Trotz der Fortschritte bei der Identifizierung verschiedener Zentren ist deren Rolle bei katalytischen Reaktionen noch keineswegs geklärt. Speziell für die Reformierreaktionen läßt sich sagen, daß inzwischen zwar der Anteil der verschiedenen Reaktionen, der auf der Platin- bzw. auf der Oxidoberfläche abläuft, bestimmt werden konnte, daß aber die Wirksamkeit verschiedener auf dem Oxid vorhandenen Zentren für die unterschiedlichen Reaktionen noch nicht bekannt ist.

Besonders einfache Reaktionen, die am Oxid ablaufen, sind Austauschreaktionen der Wasserstoff-Isotope.
Der Austausch kann sowohl zwischen verschiedenen reagierenden Molekeln als auch mit den Hydroxylgruppen der Oberfläche erfolgen.
Die Kenntnis der Effektivität von Katalysatoren für den H-D-Austausch ist für die Gewinnung deuterierter Verbindungen wesentlich.
Die Austauschreaktionen können aber auch als Hilfsmittel verwendet werden, um Aussagen über die Katalysatoroberfläche machen zu können.

## 2. PROBLEMSTELLUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mit Hilfe der Infrarotspektroskopie das Problem des H-D-Austausches zwischen Wasserstoff bzw. Kohlenwasserstoffen und den Hydroxylgruppen von Aluminiumoxid näher zu betrachten und die Kinetik der Austauschreaktionen zu verfolgen.

Neben dem Interesse an der Frage, wodurch der H-D-Austausch beeinflußt wird, sollte die Anwendung der Austauschreaktionen als Sonde zum Nachweis reaktiver Zentren auf der Oxidoberfläche im Vordergrund stehen.

Verschiedene Modifikationen von Aluminiumoxid sowie gemischte $SiO_2$-$Al_2O_3$-Trägerkatalysatoren, wie auch mit Halogenen behandelte Aluminiumoxide sollten infrarotspektroskopisch untersucht werden, um die Austauschrate - unter definierten Reaktionsbedingungen - zu vergleichen.

Ferner sollte versucht werden, durch Vergiftungsversuche Aussagen über die Art der aktiven Zentren, die für den H-D-Austausch verantwortlich sind, zu gewinnen.

Aus der Literatur ist bekannt, daß $CO_2$ H-D-Austauschreaktionen an Aluminiumoxid verhindern kann [13-15].

Die $CO_2$-Adsorption an den Oxiden sollte deshalb genauer untersucht werden, um durch Vergleich mit den Austauschaktivitäten die Austauschzentren näher identifizieren zu können. Um IR-spektroskopische Messungen zur Kinetik der Austauschreaktionen durchführen zu können, ist eine hohe Meßempfindlichkeit erforderlich. Diese ist notwendig, da die Messungen in einem kurzen zeitlichen Abstand durchgeführt werden müssen, und deshalb auch nur kurze Meßzeiten zur Verfügung stehen, was zu ungünstigen

Signal-zu-Rausch-Verhältnissen führt. Voraussetzung für einwandfreie Messungen war deshalb, die Meßempfindlichkeit zu steigern, so daß auch die Verbesserung der Meßmethodik zur Aufgabenstellung der Arbeit gehören mußte.

# 3. THEORETISCHER TEIL

## 3.1. Infrarotspektroskopie

### 3.1.1. Grundlagen der Infrarotspektroskopie

Infrarotspektroskopie beruht auf der Absorption bzw. Emission elektromagnetischer Strahlung durch Materie.

Die Absorption führt zur Schwächung der Intensität der einfallenden Strahlung bei gleichzeitiger Erhöhung der inneren Energie der Moleküle, bei Erfüllung der Frequenzbedingung

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

wobei $\nu$ die Frequenz der absorbierten Strahlung, h das PLANCKsche Wirkungsquantum und $\Delta E$ die Energiedifferenz zwischen zwei erlaubten Energiezuständen einer bestimmten Sorte von Atomen oder Molekülen sind.

Die Lage der Absorptionsbanden gibt Informationen zur Identifizierung von Substanzen und zur Aufklärung der geometrischen und chemischen Molekülstruktur.

Der Infrarotbereich der elektromagnetischen Strahlung umfaßt den Bereich von 10 bis $10^4$ $cm^{-1}$, und mit Strahlung dieses Wellenzahlbereiches werden hauptsächlich Schwingungen und Rotationen in Molekülen angeregt.

Lage und Intensität der Absorptionsbanden freier Moleküle werden durch deren Normalschwingungen bestimmt. Die Frequenz der Normalschwingungen wird durch die Massen sowie die Kraftkonstanten des Moleküls bestimmt, die Intensität durch das Übergangsdipolmoment.

Häufig führt die teilweise Entkopplung von Schwingungen zum Auftreten charakteristischer Schwingungen, die innerhalb eines begrenzten Erwartungsbereiches auftreten und

den qualitativen Nachweis bestimmter Atomgruppen gestatten. Für die vorliegende Arbeit sind beispielsweise die charakteristischen Schwingungen der OH-Gruppen besonders bedeutsam. Bei der Wechselwirkung der Molekeln mit anderen Molekeln, wie auch mit festen Oberflächen, können Verschiebungen der Bandenlagen sowie Intensitätsänderungen auftreten, aus denen Rückschlüsse auf die Art der Wechselwirkung gezogen werden können.

Die Möglichkeit, IR-spektroskopisch quantitative Analysen auszuführen, beruht auf dem LAMBERT-BEERschen Gesetz:

$$\log \frac{I_o}{I} = E = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

wonach die Extinktion (E) - der Logarithmus aus den Strahlungsintensitäten ohne ($I_o$) und mit Substanz (I) - dem Produkt aus Konzentration (c) und Schichtdicke (d) proportional ist, mit $\varepsilon$ , dem Extinktionskoeffizienten als Proportionalitätskonstante.

Zur genaueren Darstellung der Anregungsbedingungen, Schwingungszuordnungen und der Bedeutung gruppentheoretischer Überlegungen sei auf die Fachliteratur verwiesen [16 - 19] .

### 3.1.2. Anwendung der IR-Spektroskopie zur Untersuchung adsorbierter Moleküle

Die Anwendung dieser Methode zur Untersuchung adsorbierter Substanzen hat in den letzten Jahrzehnten an Bedeutung gewonnen, denn sie gestattet es, sowohl Aussagen über die Zusammensetzung eines Adsorbatfilmes zu machen als auch das Adsorptiv zu charakterisieren.
Die durch Adsorption hervorgerufenen Änderungen der physikalischen Eigenschaften des Adsorbens und des Adsorptivs werden durch die Aufnahme von Infrarotspektren

sichtbar und meßbar. Jede Änderung der Bandenlage und -intensität im Infrarotspektrum der adsorbierten Moleküle gegenüber dem Spektrum der freien Moleküle gibt wertvolle Hinweise auf die Bindungsverhältnisse des Moleküls auf der Oberfläche.

Jeder Schwingungsübergang eines freien Moleküls ist von einer Reihe von Rotationsübergängen begleitet. Das hat zur Folge, daß Schwingungsbanden freier Moleküle eine Feinstruktur zeigen. Diese Rotationsstruktur ist aber nur in gasförmiger Phase zu beobachten [16, 19].

An festen, flüssigen oder gelösten Stoffen ist grundsätzlich die Beobachtung der Feinstruktur wegen zwischenmolekularer Wechselwirkungen unmöglich. So ist im allgemeinen mit einem Verlust der Rotationsstruktur zu rechnen, wenn ein Molekül aus der Gasphase an einen Festkörper adsorbiert wird. Außerdem hängt das Aussehen des Spektrums einer adsorbierten Substanz von der Art der Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekeln und der Oberfläche ab.

Handelt es sich um Physisorption, bei der die Bindung lediglich durch Dispersionskräfte zustande kommt, und deren Sorptionswärme im Bereich der Kondensationswärme des adsorbierten Stoffes liegt, dann wird das Spektrum der physisorbierten Moleküle ähnlich aussehen wie das Spektrum der flüssigen Phase. Diese Ähnlichkeit ist umso größer, je geringer die Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorptiv ist. Bei der Chemisorption, bei der eine Bindung chemischer Natur zwischen Adsorbens und Adsorptiv gebildet wird, ist grundsätzlich das Spektrum einer neugebildeten Substanz zu erwarten, obwohl es manchmal Ähnlichkeiten mit dem ursprünglichen Spektrum zeigt.

Die Infrarotspektroskopie erweist sich also auch als ein geeignetes Mittel, zwischen Physisorption und Chemisorption zu unterscheiden. Zwar ist das Fehlen neuer Absorptions-

banden im Adsorbat gegenüber dem Adsorptiv kein Beweis für das Vorliegen einer Physisorption, das Auftreten neuer Banden ist dagegen ein eindeutiger Beweis, daß eine Chemisorption vorliegt.

### 3.1.3. Spezielle Probleme bei der Verwendung der IR-Spektroskopie bei kinetischen Messungen an adsorbierten Schichten

Wegen der geringen Absorption in einer einzelnen Oberfläche sind bisher nur wenige IR-spektroskopische Messungen an glatten Oberflächen (Metallfilmen oder Einkristallen) durchgeführt worden.

Üblich sind dagegen Messungen an Preßlingen aus pulverförmigen Substanzen mit großer innerer Oberfläche.
Ein wesentliches Problem bei dieser Methode - die auch geeignet ist, die Kinetik von Oberflächenreaktionen zu verfolgen - ist, daß in den Preßlingen starke Streuverluste auftreten.

Das Streuvermögen körniger Substanzen ist, nach R A Y L E I G H , eine Funktion der dritten Potenz des Teilchendurchmessers und eine inverse Funktion der vierten Potenz der Wellenlänge gemäß der Gleichung

$$S \sim \frac{d^3}{\lambda^4}$$

Stoffe mit großem Korndurchmesser zeigen starke Intensitätsverluste, besonders im kurzwelligen Bereich des Infrarotspektrums.

Mit der Verminderung der Signalintensität fällt das Signal-zu-Rausch-Verhältnis, da das Rauschen etwa der Wurzel aus dem Signal proportional ist. Bei statischen Versuchen läßt sich die Güte der Spektren durch verlängerte Meßzeiten verbessern. Diese Methode ist bei kinetischen Messungen nicht anwendbar.

Um eine ausreichende Qualität der Spektren zu erreichen, müssen deshalb besondere Anforderungen sowohl an das Meßgerät als auch an die Meßtechnik gestellt werden.

### 3.1.4. Die Fouriertransform-IR-Spektroskopie

#### 3.1.4.1. Theoretische Grundlagen

Bei der konventionellen Spektroskopie werden Wellenzüge unterschiedlicher Frequenz räumlich voneinander getrennt, indem man die Frequenzabhängigkeit des Brechungswinkels des Lichtes in einem geeigneten Medium (z.B. Prisma) oder die Frequenzabhängigkeit des Beugungswinkels des Lichtes an einem Stichgitter ausnutzt.

Die Intensität der auf diese Weise erzeugten, nahezu monochromatischen Strahlung wird im Detektor direkt gemessen.

Im Gegensatz zu der konventionellen Spektroskopie wird bei der Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie (FTS) das Spektrum ohne Einsatz eines Monochromators (Prisma oder Gitter) ermittelt. Bei der FTS teilt man die zu untersuchende polychromatische Lichtwelle in zwei gleiche Teilwellen, läßt diese Teilwellen unterschiedliche optische Wegstrecken durchlaufen und vereinigt sie dann wieder, was zu Interferenzerscheinungen führt. Das kann man z.B. mit Hilfe des MISCHELSONschen Interferometers erreichen [20].

Mit einem Detektor kann die aus Überlagerung der beiden Teilwellen resultierende Gesamtintensität als Funktion der optischen Wegdifferenz $x$ gemessen werden.

Den veränderlichen Teil $I(x)$ dieser Funktion nennt man Interferogrammfunktion. Sie hängt folgendermaßen mit der Intensität bei einer Wellenzahl $[I(\tilde{\nu})]$ zusammen:

$$I(x) = 2\int_0^\infty I(\tilde{\nu}) \cos 2\pi\tilde{\nu}\, x\, d\tilde{\nu}$$

Durch Integraltransformation mit dem Transformationskern $\cos 2\pi\tilde{\nu}x$ erhält man das Spektrum $I(\tilde{\nu})$ [21-23].

$$I(\tilde{\nu}) = 2\int_0^\infty I(x)\cos 2\pi\tilde{\nu}x\,dx$$

Der Wert des Integrals wird numerisch nach Digitalisierung des Interferogramms für alle Spiegelauslenkungen $x$ und alle Meßwerte von $\tilde{\nu}$ berechnet, um das Spektrum zu erhalten. Da die Wegstrecke beim Interferometer nicht - wie für die Transformation zu fordern wäre - unendlich ist, erhält man ein angenähertes Spektrum, dessen Qualität durch Multiplikation des Interferogramms mit einer sogenannten Apodisationsfunktion verbessert werden kann.

Bei den Fourier-Geräten ist das theoretische Auflösungsvermögen durch die maximale optische Wegdifferenz zwischen den beiden interferierenden Lichtwellen

$$\Delta\nu = \frac{1}{2x_{max}}$$

begrenzt, wobei $\Delta\nu$ die Halbwertbreite ist, die im Fall monochromatischen Lichtes für ein bestimmtes $x_{max}$ beobachtet wird.

Um das Spektrum $I(\tilde{\nu})$ aus der Interferogrammfunktion $I(x)$ errechnen zu können, muß man $I(x)$ von $x = o$ bis $x = x_{max}$ zahlenmäßig festhalten, und das ist nur in bestimmten Intervallen $\Delta x$ möglich (sampling intervals).

Zur genaueren Behandlung der Begriffe Apodisation, Auflösung und sampling interval sei auf die Literatur [21, 22] verwiesen.

### 3.1.4.2. Vorteile der Fourier-IR-Spektroskopie

Gegenüber den konventionellen, dispersiven Geräten hat die Fourier-IR-Spektroskopie entscheidende Vorteile, die zu einem besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis (S/N) führen. Die zwei wichtigsten Vorteile sind:

a) Multiplex-Vorteil
b) Energie-Vorteil

a) Der Multiplex-Vorteil, auch F E L L G E T T -Vorteil [24] genannt, läßt sich wie folgt erklären:

Beim Messen zwischen den Wellenlängen $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$ mit einer Auflösung $\delta\tilde{\nu}$ ist die Anzahl der Spektralelemente M gleich

$$M = \frac{\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1}{\delta\tilde{\nu}} = \frac{\Delta\tilde{\nu}}{\delta\tilde{\nu}}$$

Bei dispersiven Geräten ist jedes Spektralelement nur für die Zeit T/M zu beobachten, wobei T die gesamte Meßzeit für den Spektralbereich $\Delta\tilde{\nu}$ ist. Das Signal ist also proportional zu T/M, das Rauschen proportional zu $(T/M)^{1/2}$ und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (S/N) proportional zu $(T/M)^{1/2}$. Bei der Fourier-Spektroskopie sind dagegen - während der Zeitdauer eines Interferogramms - alle Spektralelemente zur gleichen Zeit zu beobachten. Damit ist S/N proportional zu $T^{1/2}$, also eine Verbesserung gegenüber den dispersiven Geräten. Das hat zur Folge, daß man bei gleicher Spektrenqualität eine kürzere Meßzeit benötigt und bei gleicher Meßzeit eine bessere Qualität der Spektren erreicht.

b) Bei dispersiven Geräten führt die räumliche Trennung der Wellenzüge mit einem Monochromator durch die Lichtverluste am Eintritts- bzw. Austrittsspalt zu einer Verminderung der Strahlungsenergie. Durch die Verwendung eines Interferometers bei der Fourier-Spektroskopie steht dagegen ein größerer Strahlungsenergiebetrag zur Messung zur Verfügung, weil das Interferometer keine begrenzenden Ein- und Austrittsspalte benötigt. Damit gewinnt man um einen Faktor bis zu 100 an Energie (Energie- oder J A C Q U I N O T -Vorteil) [25].

Neben diesen beiden Vorteilen kann der einfachere optische Aufbau eines Fourier-IR-Spektrometers - im Vergleich zu den konventionellen Geräten - erwähnt werden.

Die in einem Fourier-IR-Gerät vorhandene Rechnerkapazität ermöglicht darüber hinaus eine Datenerfassung, -speicherung und -verarbeitung, die bei dispersiven Geräten gewöhnlich nicht vorhanden sind.

Die geschilderten Vorteile zeigen, daß ein Fourier-IR-Gerät zur Untersuchung kinetischer Vorgänge in Sorptionsschichten besonders geeignet sein muß.

## 3.2. Isotopenaustausch und heterogene Katalyse

### 3.2.1. Anwendung von Isotopen bei analytischen Methoden

Isotopen haben in großem Umfang auf vielen Gebieten der Physik, Chemie und Technik Anwendung gefunden. Angereicherte Isotope vieler Elemente sind besonders in der Chemie von großer Bedeutung geworden.

Bei kinetischen und analytischen Untersuchungen von chemischen Reaktionen sowie der Aufklärung von Reaktionsmechanismen werden vielfach angereicherte Isotopengemische als Indikatoren benutzt, um das Schicksal einzelner Atome oder Molekülgruppen beim Ablauf einer chemischen Reaktion zu erforschen. Der Nachweis von Isotopen in chemischen Verbindungen beruht auf den verschiedenen Eigenschaften, in denen sich die Isotope des gleichen Elementes unterscheiden. Das sind vor allem die Eigenschaften, die durch den Aufbau des Atomkerns bestimmt werden - wie Masse, Spin und magnetisches Moment des Kernes - sowie auch das verschiedene Verhalten der Isotope bei Kernreaktionen.

Während zum Nachweis radioaktiver Isotope im allgemeinen Zählgeräte genügen, ist die analytische Bestimmung der stabilen Isotope wesentlich aufwendiger. Verschiedene Methoden werden für Isotopenhäufigkeitsanalysen eingesetzt.

Am einfachsten lassen sich stabile Isotope mit dem Massenspektrometer bestimmen. Der Grad der Ablenkung von Ionen im magnetischen Feld ist vom Verhältnis Masse/Ladung (m/e) abhängig und ist deshalb eine geeignete Methode zur Trennung stabiler Isotope. Im Massenspektrometer werden Ionen unterschiedlicher Masse durch kontinuierliche Veränderung des Magnetfeldes nacheinander auf den Empfänger gelenkt. Die Intensität des Ionenstromes ist ein Maß für die Häufigkeit der Isotope.

Benachbarte Isotope eines Elementes unterscheiden sich auch im Kernspin, weil die Größe der Kernspinquantenzahl aus dem Verhältnis der Protonenzahl und der Neutronenzahl folgt. Isotope, deren Kernspin ungleich null ist, lassen sich mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie (NMR) nachweisen.

Rotations- und Schwingungsbanden zeigen teilweise recht große Isotopieverschiebungen, da die Rotation und die Schwingungen der Moleküle massenabhängig sind. Die Schwingungsspektroskopie ist also eine geeignete Methode, qualitative und quantitative Analysen auszuführen, besonders an Verbindungen, bei denen die leichten Atome (z.B. Wasserstoff) gegen isotope Atome ausgetauscht sind und bei denen die Größe des Isotopieeffektes in den Spektren maximal ist.

### 3.2.2. Bedeutung des Isotopenaustausches bei der heterogenen Katalyse

Nach der Entdeckung des Deuteriums im Jahre 1931 fand die Isotopen-Technik eine besondere Anwendung in der heterogenen Katalyse, wo die Mechanismen der Reaktionen meistens sehr kompliziert sind.

Stabile und radioaktive Isotope sind zur Aufklärung der Mechanismen vieler katalytischer Reaktionen, wie auch für Untersuchungen der energetischen und strukturellen Heterogenität katalytischer Oberflächen eingesetzt worden [26]. Die radioaktiven Isotope $^{3}H$ und $^{14}C$ sind bei Untersuchungen über die heterogene Katalyse besonders häufig einsetzbar. Die Anwendung des $^{3}H$ ist aber wegen der geringen Reichweite der nicht sehr energiereichen β-Teilchen (0,018 MeV) mit Meßschwierigkeiten verbunden. Dagegen ist $^{14}C$ mit energiereicheren β-Teilchen (0,155 MeV) oft als Indikator benutzt worden. So werden beispielsweise Mechanismen der katalytischen Umsetzung von Kohlenwasserstoffen bei Reformierprozessen mit Hilfe des Isotops $^{14}C$ als Indikator untersucht [27-30]. H I G H T O W E R und H A L L [31, 32] haben unter Anwendung von $^{14}C$ die Kinetik der Isomerisierung von n-Buten auf Aluminiumoxid und Aluminiumsilicaten untersucht, wobei alle Reaktionsstufen gut identifiziert werden konnten.

Stabile Isotope, wie D, $^{18}O$, $^{15}N$ und $^{13}C$, sind auch häufig zur Untersuchung reaktionskinetischer Probleme bei der heterogenen Katalyse herangezogen worden. Es besteht auch die Möglichkeit, ein Molekül gleichzeitig mit zwei verschiedenen Indikatoren, z.B. D und $^{15}N$ oder D und $^{13}C$ [33, 34], zu markieren, um Aufschlüsse über kompliziertere Reaktionsmechanismen zu erhalten.

Austauschreaktionen stabiler Isotope geben besonders bei Untersuchungen über die heterogene Katalyse wertvolle Hinweise auf die Aktivierung verschiedener Atome während einer chemischen Reaktion. So ist der Austausch der Sauerstoff-Isotope $^{18}O_2$, $^{16}O_2$ intensiv im Hinblick auf die katalytische Oxidation untersucht worden [35-37].

Der Austausch zwischen $CO_2$ und $O_2$ - wie auch zwischen $O_2$ und Sauerstoffionen auf verschiedenen Metalloxiden - ist mit Hilfe des Isotops $^{18}O$ verfolgt worden [38, 39]. P E R I [40] beobachtete den Austausch zwischen $C^{18}O_2$ und $\gamma$-$Al_2O_3$ bzw. $SiO_2$-$Al_2O_3$ mit Hilfe der IR-Spektroskopie und berichtet über Banden bei 2359 und 2237 $cm^{-1}$, die auf $C^{16}O_2$ und $C^{16}O^{18}O$ zurückzuführen sind.

Entsprechend sind Wasserstoff-Austauschreaktionen ($H_2$-$D_2$) an Übergangsmetallen und Metalloxiden - als Maß für die Aktivierung des Wasserstoffes - ausführlich untersucht worden [41-46]. Bei Übergangsmetallen findet $H_2$-$D_2$-Austausch schon bei tieferen Temperaturen statt, wahrscheinlich gemäß dem RIDEAL-ELEY-Mechanismus, wobei einer der Ausgangsstoffe chemisorbiert wird, während der andere aus dem Reaktionsgemisch direkt hinzutrifft [47]. Bei Raumtemperatur aber ist zu vermuten, daß zunächst Wasserstoff und Deuterium in den adsorbierten Zustand übertreten, und die eigentliche Reaktion dann zwischen benachbarten adsorbierten Molekülen stattfindet (BONHOEFFER-FARKAS-Mechanismus) [41, 43].

Im allgemeinen sind die Isotopen-Austauschreaktionen von erster Ordnung in bezug auf die markierte Substanz, vorausgesetzt, daß die markierten und nicht markierten Atome der gegebenen Moleküle gleichwertig sind. Nicht gleichwertige Atome in einem Molekül können mit verschiedener Geschwindigkeit austauschen. Die Gesamt-Austauschgeschwindigkeit ergibt sich dann durch Summierung der verschiedenen Austauschgeschwindigkeiten, die von erster Ordnung sind. Sind schließlich Oberflächenatome eines Festkörpers am Austausch beteiligt, so ergibt sich auch für diese eine Reaktion erster Ordnung. Beispielsweise lassen sich aus der unterschiedlichen Austauschgeschwindigkeit von Oberflächenatomen Rückschlüsse auf die Heterogenität der Oberfläche ziehen.

In der vorliegenden Arbeit sollten die Austauschreaktionen zwischen den Hydroxylgruppen oxidischer Katalysatoroberflächen - insbesondere von Aluminiumoxiden - mit deuterierten Kohlenwasserstoffen und Deuterium bzw. die Umkehrreaktionen untersucht werden.

### 3.2.3. H-D-Austausch auf $Al_2O_3$- und $SiO_2$-$Al_2O_3$-Katalysatoren

Dehydratisiertes Aluminiumoxid ist als Katalysator für Austauschreaktionen geeignet. Sowohl Austauschreaktionen zwischen verschiedenen reagierenden Molekülen ($H_2$-$D_2$, Kohlenwasserstoffe-$D_2$, Kohlenwasserstoffe - Deutero-Kohlenwasserstoffe) [2, 4, 5, 7, 11-15, 48-55] als auch mit den Hydroxylgruppen der Oberfläche [2, 15, 56-63] sind intensiv untersucht worden.

C A U W E L A E R T und H A L L [2] untersuchten Gleichgewichtsreaktionen von $H_2$-$D_2$ auf Aluminiumoxid und stellten fest, daß nur ein kleiner Teil der Aluminiumoxidoberfläche aktiv für diese Reaktionen ist.

Austauschreaktionen zwischen Olefinen [5, 7, 11-13, 55] bzw. aromatischen Kohlenwasserstoffen [14, 48] mit Deuterium finden schon bei Zimmertemperatur statt. L A R S O N et al. [55] zeigten, daß der Austausch zwischen Olefinen und Deuterium eine geeignete Methode zur Herstellung volldeuterierter Olefine ist. S A U N D E R S und H I G H T O W E R [14] untersuchten den Austausch von $C_6H_6$-$D_2$ und $C_6D_6$-$H_2$ sowie $C_6H_6$-$C_6D_6$ auf Aluminiumoxid. Austausch zwischen den Wasserstoffatomen des Benzols und Deuteriums - ebenso wie der H-D-Austausch zwischen $C_6H_6$ und $C_6D_6$ - findet schon bei Zimmertemperatur statt, wobei die letztere Reaktion etwa 10 - 20 mal schneller abläuft, als der Austausch mit $D_2$. Wegen des beobachteten Isotopieeffektes beim $C_6H_6$-$D_2$- bzw.

$C_6D_6$-$H_2$-Austausch ist ein dissoziativer Mechanismus vorgeschlagen worden, wobei eine Aufspaltung der CH- bzw. CD-Bindung auf LEWIS-Säure-Zentren zu vermuten ist.

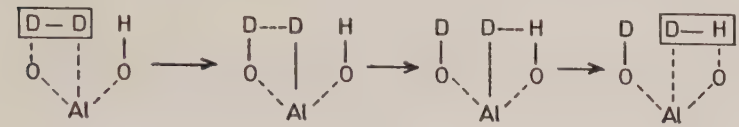
Untersuchungen von R. M c C O S H et al. [52] zeigten, daß Deuterium mit Ring-H-Atomen von Aromaten schneller austauscht als mit Methyl-Wasserstoffatomen.

Austauschreaktionen mit Olefinen und mit Aromaten werden durch $CO_2$ vergiftet [11, 13, 14]. Bei solchen Vergiftungsversuchen konnte festgestellt werden, daß die Isomerisierung der Olefine und die Austauschreaktionen auf verschiedenen aktiven Zentren der Aluminiumoxidoberfläche ablaufen.

Beim Deuteriumaustausch zwischen deuteriertem $\eta$-$Al_2O_3$ und Äthylen bzw. Acetylen zeigten Y A T E S und L U C C H E S I [59, 60], daß die aktiven Zentren für die Selbsthydrogenisierung des Äthylens nicht von der Acetylen-Adsorption beeinflußt werden. Gleichzeitig wurde ein besonders reaktives Verhalten der OH-Gruppen beobachtet, die zu der hochfrequenten OH-Bande bei 3785 $cm^{-1}$ führen.

Direkte IR-spektroskopische Untersuchungen des H-D-Austausches zwischen Deuterium und Hydroxylgruppen von $\eta$-$Al_2O_3$ wurde ebenfalls von C A R T E R et al. [58] durchgeführt, wobei bei Meßtemperaturen zwischen 75 und 250° C ein wesentlich schnellerer Austausch der zu der hochfrequenten Bande bei 3785 $cm^{-1}$ gehörenden OH-Gruppen festgestellt wurde. Der Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit der OH-Gruppen wurde mit steigender Temperatur kleiner. Dagegen berichten P E R I und H A N N A N [63], daß gerade die OH-Gruppen mit niedrigfrequenter Bande schneller als die anderen reagieren. Ähnliche Beobachtungen wie C A R T E R haben D U N K E N und F I N K [56] bei Austauschexperimenten an $\gamma$-$Al_2O_3$ gemacht. Nach [56] kann die Austauschreaktion zum Teil

über eine dissoziative Chemisorption an den energiereichsten LEWIS-Säure-Zentren in der Nachbarschaft von bestimmten OH-Gruppen nach folgendem Schema ablaufen:




H A L L und L U T I N S K I [61] untersuchten auch den Einfluß von Platin und Halogenen auf den H-D-Austausch zwischen Deuterium und OH-Gruppen des Oxids und berichten, daß Halogene den Austausch hemmen, und Platin die H-D-Austauschgeschwindigkeit nicht erhöht. C A R T E R et al. [58] berichten dagegen, daß die Anwesenheit von Platin auf der Oxidoberfläche die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, was aber von der Methode des Imprägnierens des Oxids (Anwesenheit oder Abwesenheit von Halogenen) abhänge.

L A R S O N und H A L L [15] haben den Austausch von $CH_4$ mit deuteriertem $\gamma$-$Al_2O_3$ und $SiO_2$-$Al_2O_3$ spektroskopisch untersucht. Auch hier wurde eine höhere Austauschgeschwindigkeit an der hochfrequenten OH-Bande festgestellt und - ähnlich wie in [56] - ein dissoziativer Mechanismus vorgeschlagen, wobei das Methan-Molekül an einem Säure-Base-Paar-Zentrum gespalten wird und mit benachbarten OH-Gruppen reagiert.

Trotz der bisherigen Untersuchungen herrscht aber immer noch keine endgültige Klarheit über die Natur und die mögliche Struktur aktiver Zentren, die für Austauschreaktionen verantwortlich sind.

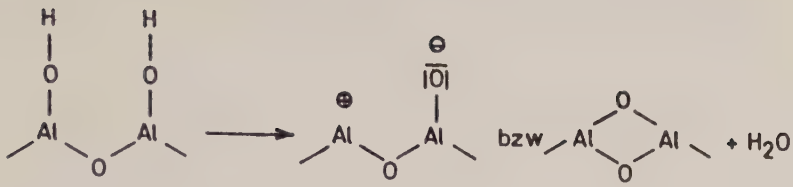
## 3.3. Die Aluminiumoxid-Oberfläche

Wie schon erwähnt, sind γ- und η-Aluminiumoxid die meist verwendeten Modifikationen des Aluminiumoxids in der Katalyse.

$\gamma$-$Al_2O_3$ ist das erste thermische Abbauprodukt von Böhmit, während $\eta$-$Al_2O_3$ aus Bayerit gebildet wird [64, 65]. Die spezifischen Oberflächen beider Modifikationen liegen im Bereich von 100 - 400 $m^2/g$, wobei diejenige von $\eta$-$Al_2O_3$ normalerweise größer ist als die von $\gamma$-$Al_2O_3$. Im Gegensatz zu $\gamma$-$Al_2O_3$ überwiegen beim $\eta$-$Al_2O_3$ auch die Poren mit kleinem Radius (30 Å) [45].

Beide Modifikationen besitzen ein defektes Spinell-Gitter. In den Lücken der kubisch dichtesten Kugel-Packung aus Sauerstoffionen sind die Aluminiumionen eingelagert und in verschiedener Weise über Oktaeder- bzw. Tetraederplätze verteilt. $\gamma$- und $\eta$-$Al_2O_3$ unterscheiden sich zum einen in der Größe der Al-O-Abstände [66], die für $\gamma$-$Al_2O_3$ 1,818 Å und für $\eta$-$Al_2O_3$ 1,825 bis 1,838 Å betragen, zum anderen in der Anordnung der Kationen auf den tetraedrischen und oktaedrischen Lücken [66, 67]. Für viele Reaktionen ist $\eta$-$Al_2O_3$ katalytisch aktiver als $\gamma$-$Al_2O_3$, insbesondere bei Doppelbindungs-Isomerisierung und Struktur-Isomerisierung von Alkenen [9].

Die Oberflächen beider Oxidmodifikationen sind bei Temperaturen unterhalb von 100° C sowohl mit chemisch gebundenem Wasser (OH-Gruppen) als auch mit physikalisch absorbierten Wassermolekülen bedeckt. Bei Steigerung der Temperatur werden OH-Gruppen unter Bildung von Wasser nach folgendem Schema abgespalten:




Die $Al^{3+}$-Oberflächenionen stellen LEWIS-Zentren dar und die Kombination mit dem Oxid-Ion ein Säure-Base-Paar. Nach genügend weitgehender Dehydratisierung bleiben auf der Oberfläche isolierte OH-Gruppen übrig, die zu Banden im Bereich der OH-Valenzschwingung des IR-Spektrums führen und grundsätzlich als schwache BRÖNSTED-Säure-Zentren betrachtet werden können.

Trotz der großen Bedeutung des Aluminiumoxids für katalytische Prozesse ist immer noch wenig über die Struktur der Aluminiumoxidoberfläche bekannt.

Nach spektroskopischen Untersuchungen von P E R I und H A N N A N [63], bei denen bis zu fünf Schwingungen für die OH-Gruppe beobachtet wurden, entwickelte P E R I ein Modell [68, 69] zur Erklärung der Dehydratisierung der Aluminiumoxidoberfläche. Er berücksichtigte nur die 100-Fläche des γ-Aluminiumoxids und ordnete die fünf OH-Banden Oberflächen-OH-Gruppen zu, in deren Nachbarschaft sich jeweils eine verschiedene Anzahl von Oxid-Ionen befindet (Abb. 1). Er charakterisiert die hochfrequente Bande bei 3800 $cm^{-1}$ (Typ A) als eine OH-Gruppe, die von vier Oxid-Ionen umgeben ist und die niederfrequente Bande bei 3700 $cm^{-1}$ (Typ C) als eine OH-Gruppe, die keine Oxid-Ionen, sondern vier $Al^{3+}$-Ionen in unmittelbarer

Nachbarschaft hat. Die anderen drei OH-Gruppen bei 3733, 3744 und 3780 $cm^{-1}$ (Typ E, B und D) sind mit ein, zwei und drei Oxid-Ionen umgeben.

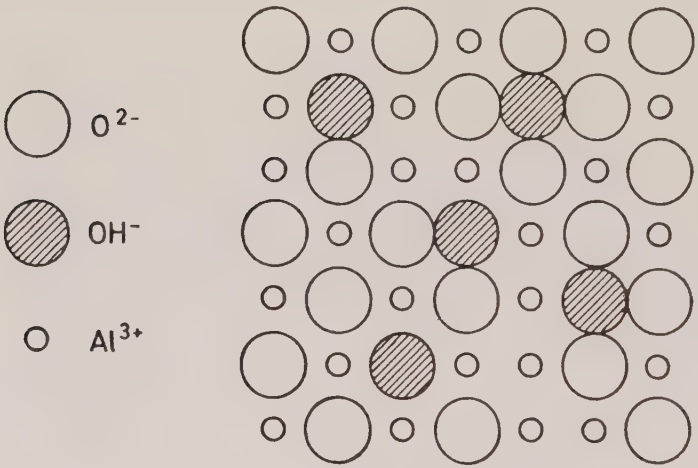


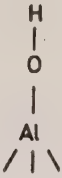
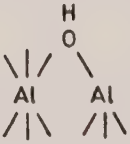
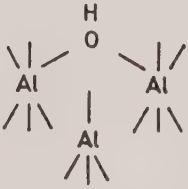

Abb. 1: Die fünf verschiedenen Typen von Hydroxylgruppen auf der 100-Fläche des $\gamma$-$Al_2O_3$ nach P E R I [66]

Ähnliche Überlegungen haben Z A M O R A und C O R D O B A [70] angestellt. Wegen der beobachteten höheren Austauschgeschwindigkeit der hochfrequenten OH-Gruppe [56, 58] mit Deuterium haben D U N K E N und F I N K [56] die umgekehrte

Reihenfolge für die Zuordnung der freien OH-Gruppen vorgeschlagen, d.h. die hochfrequente OH-Bande entspricht danach einer OH-Gruppe, die von vier Oxid-Ionen umgeben ist. Ein Nachteil des PERI-Modells ist die Tatsache, daß nur die 100-Fläche berücksichtigt worden ist und die Annahme, daß die Zahl der benachbarten Oxid-Ionen der wesentliche Faktor für die verschiedenen Frequenzen der OH-Gruppen ist. ZECCHINA [71], BORELLO et al. [72] und MORTERRA et al [73] haben dagegen behauptet, daß die Koordination der OH-Gruppen der wesentliche Faktor für die Lage der OH-Gruppenschwingungen ist, und daß die nähere Umgebung in der Oberfläche nur einen kleinen Einfluß auf die Frequenz der OH-Schwingungen hat.

TSYGANENKO und FILIMONOV [74] untersuchten IR-spektroskopisch verschiedene Oxide und ordneten die Zahl der OH-Schwingungen zu, unter Berücksichtigung der Zahl möglicher Bindungen des Sauerstoff-Atoms der Hydroxylgruppe an verschiedene Metallatome.

KNÖZINGER und RATNASAMY [75] erhalten durch die Betrachtung der 100-, 110- und 111-Flächen des Aluminiumoxids fünf unterschiedliche Arten von OH-Gruppen, die sich in der Formalladung unterscheiden (Tab. 1). Die Acidität einer OH-Gruppe hängt danach von der formalen negativen Restladung nach Abdissoziieren des Protons ab. So weist die OH-Gruppe, die direkt an ein oktaedrisches Aluminiumatom gebunden ist (Typ 1b), die geringste Acidität auf, während die OH-Gruppe, die an drei oktaedrische Aluminiumatome gebunden ist, als die sauerste OH-Gruppe bezeichnet wird.

| Art der OH-Gruppen | | Formalladung | | OH [$cm^{-1}$] |
|---|---|---|---|---|
| | | ohne H | mit OH | |
| Typ 1b | | -1,5 | -0,5 | 3785-3800 |
| Typ 1a |  | -1,25 | -0,25 | 3760-3780 |
| Typ 2a |  | -1,0 | 0 | 3740-3745 |
| Typ 2b | | -0,75 | +0,25 | 3730-3735 |
| Typ 3 |  | -0,5 | +0,5 | 3700-3710 |

Tab. 1: Lage und Zuordnung von Hydroxylbanden auf Aluminiumoxid-Oberflächen nach K N Ö Z I N G E R und R A T N A S A M Y [75]

B A U M G A R T E N und H O L L E N B E R G [76] gehen über die Betrachtungen von K N Ö Z I N G E R hinaus und berechnen für die einzelnen OH-Gruppen Formalladungen, die sowohl von der Koordination des Aluminiumkations als auch von der näheren Umgebung des Aluminiumkations abhängen. Das Modell stellt somit eine Mischung und eine Erweiterung der Modelle von P E R I und K N Ö Z I N G E R dar. Die Zahl der unterschiedlichen möglichen OH-Gruppen verdreifacht sich danach gegenüber dem Modell von K N Ö - Z I N G E R , wobei nun 10 verschiedene Aciditätsabstufungen von OH-Gruppen auftreten können.

# 4. EXPERIMENTELLER TEIL

## 4.1. Apparativer Aufbau

Die Abb. 2 zeigt die Apparatur, die zur Reinigung der verwendeten Gase und zum Beladen mit Kohlenwasserstoffen und für die Durchführung der Messungen gebaut wurde. Das als Trägergas verwendete Helium (Stahlflasche 1) sowie die zu den Messungen verwendeten Gase, Wasserstoff und Deuterium (Stahlflaschen 2 und 3), wurden den Stahlflaschen über Druckminderventile entnommen und zuerst gereinigt. Zur Entfernung von Sauerstoff wurden alle drei Gase durch je ein beheiztes (ca. 170° C) Kontaktrohr mit einem Kupfer-Katalysator (BTS-Katalysator von Merck) und zur anschließenden Trocknung durch ein weiteres Rohr mit Siccapent ($P_2O_5$ auf Silikagel der Fa. Schuchardt) sowie eine mit Molekularsieb 3 Å (ausgeheizt bei 400° C) gefüllte, mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle, geleitet.

Der Kupferkontakt im Heliumstrom wurde vor Inbetriebnahme der Apparatur sowie nach längeren Betriebspausen mit Wasserstoff aktiviert.

Das für Vergiftungsversuche verwendete Kohlendioxid (Stahlflasche 4) wurde direkt durch ein Feinregulierventil von der Flasche entnommen und zur Trocknung über ein Rohr mit Siccapent geleitet.

Eine weitere Trocknung durch eine mit Molekularsieb gefüllte und mit Trockeneis-Aceton-Mischung gekühlte Kühlfalle erwies sich als überflüssig.

Zur Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit wurde der Vordruck der einzelnen Gase mit Hilfe von Feinregelventilen (Porter, Hatfield, PA U.S.A.) geregelt und mit Silikonöl-Kapillar-Strömungsmessern (9a-9d) kontrolliert.

Nach der Reinigung gelangte der Helium-Strom an eine Verzweigung, an der er entweder unverändert über Strömungsmesser 9a (Teilstrom A) oder über Strömungsmesser 9b (Teilstrom B) zur Küvette gelangte. Der Teilstrom B diente zur Sättigung mit Kohlenwasserstoffen, die in zwei hintereinandergeschalteten, temperierbaren Sättigern erfolgte. Alle Sättiger befanden sich in Wasserbädern, deren Temperatur mit Hilfe von Thermostaten der Fa. Julabo, Seelbach, auf $\pm$ 0,1° C geregelt wurde. Mit Hilfe eines Dreiwegventils (13a) konnte das Trägergas entweder im Sättiger 15a-b (Teilstrom C) mit Deuterobenzol oder im Sättiger 14a-b (Teilstrom D) mit undeuterierten Kohlenwasserstoffen gesättigt werden. (In Abb. 2 sind nur zwei der insgesamt zehn für die undeuterierten Kohlenwasserstoffe eingesetzten Sättiger eingezeichnet.)

Bei Austauschversuchen mit $H_2$ und $D_2$ wurden über Strömungsmesser 9b und 9c Wasserstoff und Deuterium direkt zur Küvette geleitet.

Kohlendioxid konnte bei den Vergiftungsversuchen nach der Trocknung über den Strömungsmesser 9d direkt in die Küvette gelangen.

Alle Gasströme konnten über die Feinregulierventile und die Strömungsmesser so gemischt werden, daß beliebige Partialdrucke an Kohlenwasserstoffen sowie an Wasserstoff, Deuterium und Kohlendioxid einzustellen waren.

Unmittelbar vor dem Küvetteneingang befand sich eine mit einem Septum verschlossene Injektionsstelle (16), welche die Eingabe von kleinen Mengen von Katalysatorgiften oder von Gasen (z.B. zur Halogenierung der Proben) mit Hilfe einer Injektionsspritze gestattete.

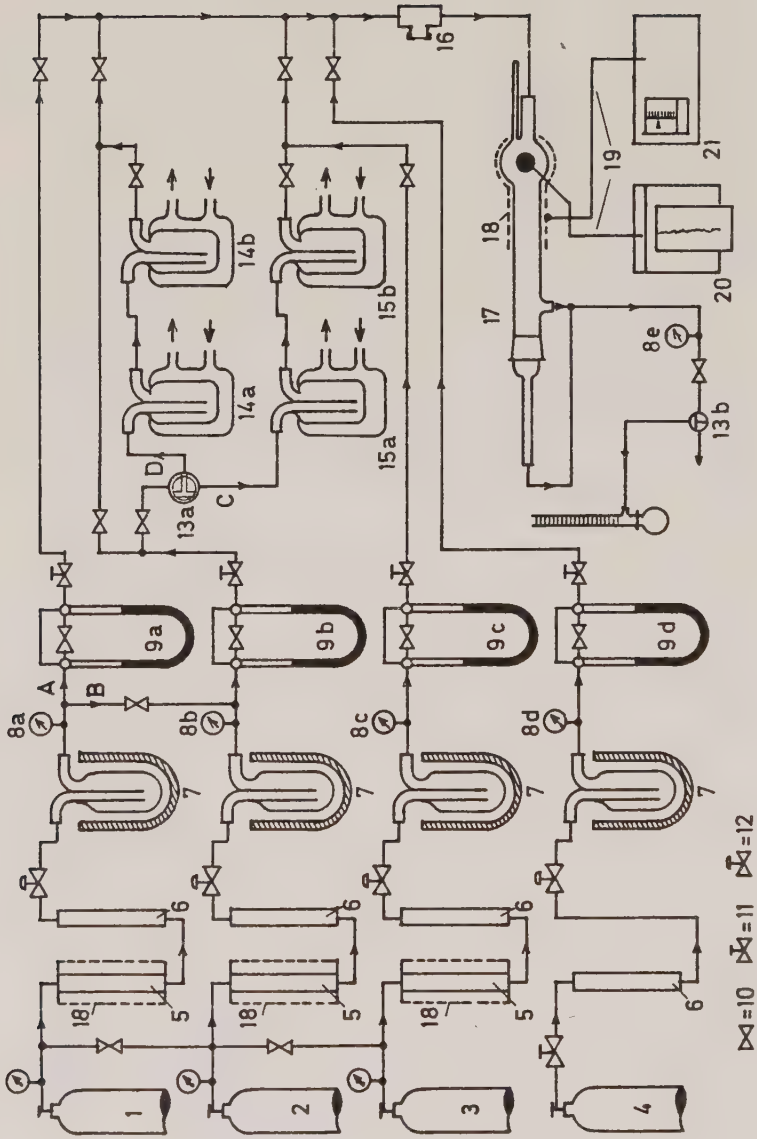



Abb. 2: Apparativer Aufbau

Verzeichnis der Apparatebauteile

| | |
|---|---|
| 1. | Helium-Stahlflasche |
| 2. | Wasserstoff-Stahlflasche |
| 3. | Deuterium-Stahlflasche |
| 4. | Kohlendioxid-Stahlflasche |
| 5. | Reinigung (Katal.) von $O_2$ |
| 6. | Trockenrohr |
| 7. | Adsorptionskühlfalle |
| 8a-e | Manometer |
| 9a-d | Kapillar-Strömungsmesser |
| 10. | Absperrventile |
| 11. | Feinregulierventile |
| 12. | Feindruckregler |
| 13a-b | Dreiwegeventile |
| 14,15a-b | Sättiger |
| 16. | Injektionsblock |
| 17. | Küvette |
| 18. | Heizung |
| 19. | Thermoelement |
| 20. | Schreiber zur Registrierung der Temperatur in der Meßzelle |
| 21. | Temperaturregler für die Meßzelle |
| 22. | Seifenblasenströmungsmesser |

Der Gasstrom konnte nach Passieren der Küvette zur Strömungskontrolle über einen Dreiwegehahn (13b) in einen Seifenblasenströmungsmesser (22) oder in die Abgasleitung geleitet werden. Alle Gasströmungswege konnten vor Eintritt in die Küvette durchgespült werden. Die dazu benötigten Leitungen sind in Abb. 2 nicht eingezeichnet.

Das Manometer 8e diente zur Dichtigkeitsprüfung der Küvette. Die Temperaturregelung der Heizzone der Küvette erfolgte mit Hilfe zweier PDPI-Regler (21), (Fa. Metrawatt, Typ Ro-8), mit NiCr-Ni-Thermoelement, die in der Mitte der Ausheiz- bzw. Meßzone angebracht waren.

Alle Leitungen der Apparatur bestanden aus 1/8"-Kupferrohren. Alle Verbindungen erfolgten gasdicht über Swagelock-Verschraubungen. Der Anschluß an Glasgeräte (Kühlfallen, Sättiger, Strömungsmesser, Küvette) wurde mit gasdichten Sovirel-Glasverschraubungen hergestellt. Die ganze Anlage stand unter einem Überdruck von 0.1 bis 0.4 bar, so daß ein Eintritt von atmosphärischen Verunreinigungen ausgeschlossen war.

## 4.2. Das Fouriertransform-IR-Spektralphotometer

Für die Messungen wurde das Fourier-Transform-Infrarotspektrometer FTS 14 der Fa. Digilab verwendet. Es besteht aus dem optischen Teil sowie aus dem Datenerfassungs-, Rechen- und Datenspeicherungssystem.

Der optische Teil ist in Abb. 3 dargestellt. Er besteht aus Strahlungsquelle, Michelson-Interferometer, Probenraum und Detektor mit zugehöriger Steuerelektronik und dem A/D-Wandler. Die Strahlung der IR-Quelle gelangt über den Umlenkspiegel zum Strahlteiler des Interferometers. Ein Teil des Lichtes wird vom Strahlteiler - der aus einem KBr-Kristall mit aufgedampfter Germanium-Schicht besteht - durchgelassen und dann an einem feststehenden Spiegel, der parallel zur Wellenfront steht, reflektiert. Der andere Teil wird erst am Strahlteiler und dann an dem beweglichen Spiegel reflektiert. Der bewegliche Spiegel gleitet auf einem Luftkissen und wird durch einen Linearmotor bewegt. Nach der Reflexion an den beiden Spiegeln treffen die beiden Teilwellen erneut auf den Strahlenteiler. Die durch Interferenz resultierenden Wellen werden hinter dem Probenraum nach Passieren der Probe vom Detektor vermessen.

Für die Kontrolle der Strahlung des beweglichen Spiegels des Interferometers dient ein Referenzinterferometer, das dem monochromatischen Licht eines Helium-Neon-Lasers einen sinusförmigen Intensitätsverlauf als Funktion der Ablenkung erteilt. Der bewegliche Spiegel dieses zweiten Interferometers ist die verspiegelte Rückseite des Spiegels des Hauptinterferometers.

Das Licht einer Weißlichtquelle passiert ebenfalls das Vergleichsinterferometer, und das erzeugte Hauptmaximum dieses Weißlichtes dient zur Erzeugung eines Startimpulses für die Vermessung des Hauptinterferogrammes.

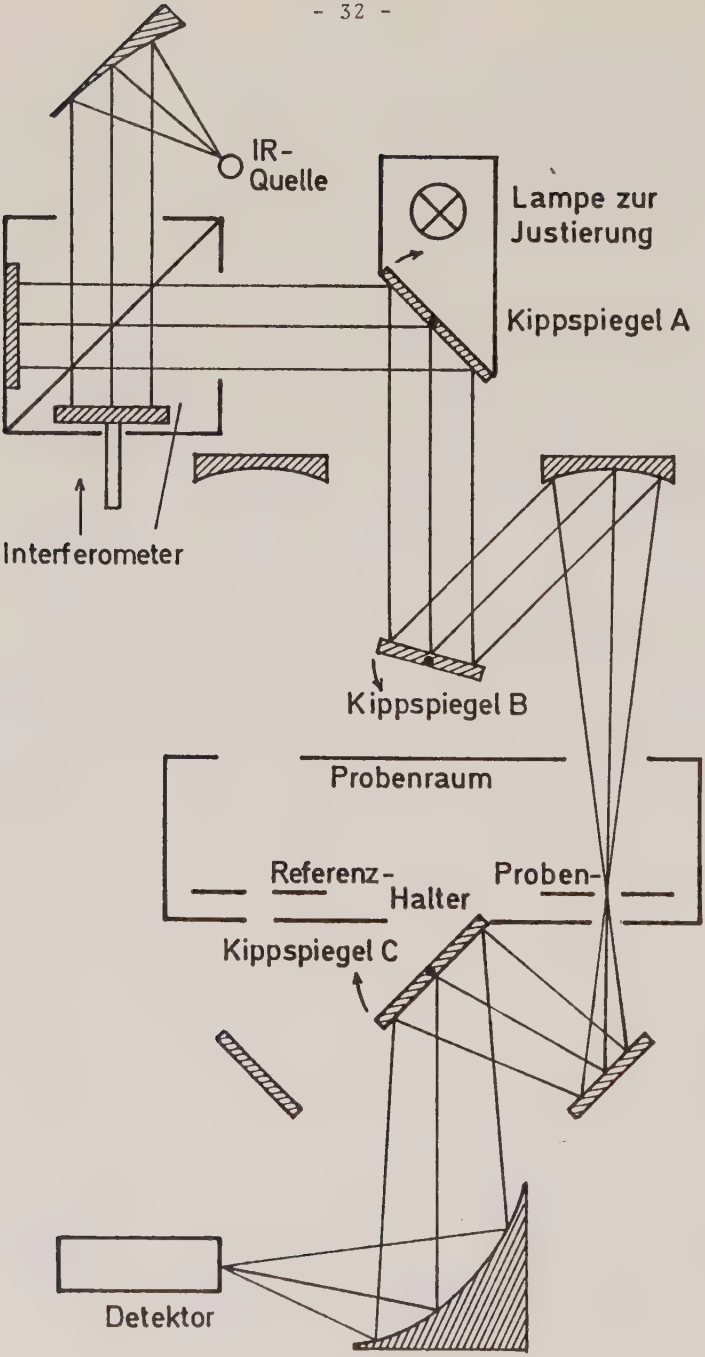



Abb. 3: Strahlengang des Fourier-Transformations-IR-Spektrometers FTS 14 (Digilab).

Die ursprüngliche Strahlungsquelle bestand aus einem Glühdraht, der auf ein Keramikrohr aufgewickelt war und bei ca. 1100° C betrieben wurde. Als Standarddetektor des Spektralphotometers dient ein Triglycinsulfat(TGS)-Bolometer, das bei Zimmertemperatur arbeitet, und dessen Arbeitsbereich von ca. 4000 bis 400 $cm^{-1}$ reicht.

Die Tatsache, daß die Probe zwischen Interferometer und Detektor gemessen wird, ermöglicht auch die Untersuchung von Proben bei höherer Temperatur, da der durch die Strahlung der Probe vom Empfänger erzeugte Gleichspannungsanteil vor der Transformation des Interferogrammes subtrahiert wird. Bei hohen Temperaturen der Probe verschlechtert sich allerdings das Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

Diese Eigenschaft des Infrarotspektrometers war von großer Bedeutung, weil die Messungen der vorliegenden Arbeit bei höheren Temperaturen - bei denen sowohl die Küvette als auch die Proben stark emittieren - durchgeführt werden sollten.

Die Aufnahmen von Emissionsspektren ist mit dem Fourier-Transform-IR-Spektralphotometer möglich, indem statt der IR-Quelle die emittierende Probe vor das Interferometer gesetzt wird.

Die während einer Aufnahme (Scan) anfallenden Intensitätsdaten werden nach Digitalisierung im Rechnerteil (Nova 1200, Data-General) gespeichert. Nach Addition der Intensitätsdaten einer vorgegebenen Anzahl von Scans kann das erhaltene Interferogramm in das Spektrum umgerechnet werden. Zur Speicherung von Interferogrammen oder Spektren stehen ein Plattenspeicher und eine Bandstation zur Verfügung. Die Spektren können nach Normie-

rung mit einem Vergleichsspektrum in unterschiedlicher Form durch einen Plotter dargestellt werden.

In dieser Arbeit wird bei allen Transmissionsspektren die Extinktion (teilweise auf Masse bzw. Katalysatoroberfläche normiert) gegen die Wellenzahl aufgetragen.

Im Laufe der Arbeit wurden einige technische Änderungen am Spektralphotometer vorgenommen, um bessere Meßbedingungen zu schaffen. So wurde die ursprüngliche Strahlungsquelle durch einen Globar (Siliconit Heizelement der Fa. Konetsu, Kögyö, Japan) ersetzt, dessen Versorgungsspannung geregelt wird. Die Betriebstemperatur bei 16 V (4,2 A) beträgt etwa 1420 K. Dieser Strahler besitzt wegen seiner höheren Temperatur - besonders im kurzwelligen Bereich des IR-Spektrums - wesentlich grössere Strahlungsintensität.

Außerdem wurde der Standard-TGS-Detektor durch einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten HgCdTe-Detektor (Fa. Nicolet Instrument, U.S.A.) ersetzt.

Durch Verwendung des neuen Detektors konnte das Signal-zu-Rausch-Verhältnis wesentlich verbessert werden. Beide Änderungen ermöglichten auch spektroskopische Untersuchungen der Hydroxyl-Struktur von Aluminiumoxidproben mit einem großen Streuvermögen und die Durchführung kinetischer Messungen bei sehr undurchlässigen Proben.

Die meisten Spektren dieser Arbeit sind mit dem neuen Detektor aufgenommen.

4.3. Die Meßküvette

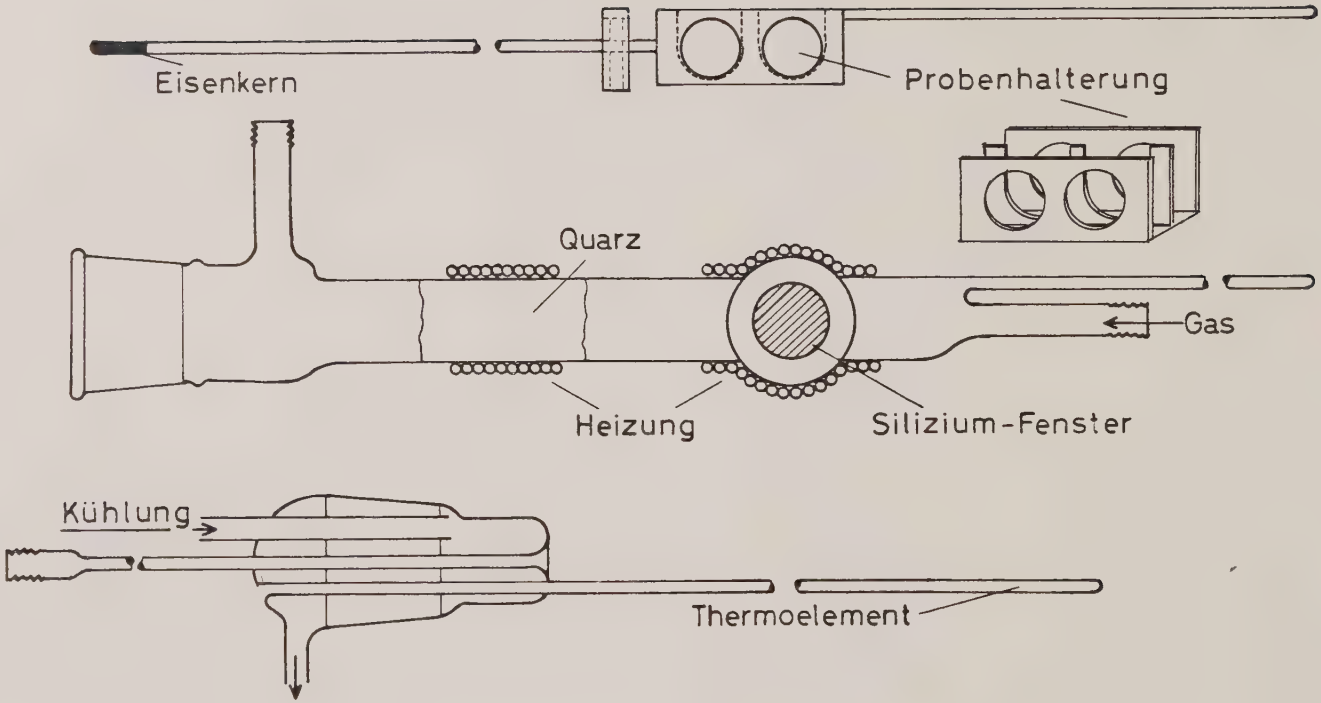
Für die Durchführung der Messungen der vorliegenden Arbeit sollte die dazu verwendete Küvette eine Probenvorbehandlung bis zu 700° C und eine Meßtemperatur bis zu 350° C ermöglichen.

Beide Bedingungen werden durch eine früher konstruierte Zelle [77] - die eine Quarz-Ausheizzone besitzt, und bei der die Messungen am Probenpreßling in einem sehr engen Probenspalt (0,95 mm) zwischen zwei eingeschmolzenen Siliciumplatten durchgeführt werden - erfüllt, was zu Untersuchungen von Adsorbaten in Gegenwart des Adsorpts im Gasraum wesentlich ist [78]. Für die hier geplanten Versuche konnte der Abstand der Fenster erhöht werden, um eine sicherere Halterung der Probenpreßlinge zu ermöglichen. Da an Siliciumfenstern Reflektionsverluste von ca. 50 % je Fenster auftreten, wurde zu Anfang der Arbeit versucht, Saphirfenster einzuschmelzen.

Obwohl nach der Methode von C H A S M A R [79] Einschmelzungen hergestellt werden konnten, wurde nach Auslieferung des empfindlichen Detektors auf ihre Verwendung verzichtet, zumal die Geometrie der Meßzelle wegen der zahlreichen Zwischengläser ungünstiger geworden wäre. Die modifizierte Meßzelle wurde deshalb auch mit Siliciumfenstern ausgestattet (Abb. 4).

Die neue Probenhalterung bestand aus drei Quarzplättchen (Abb. 4), 25 x 70 mm groß, die an den vier Ecken zusammengeschmolzen waren. Die beiden äußeren Plättchen (je 1 mm dick) hatten zwei Bohrungen von 20 mm und das mittlere (0,2 mm dick) Bohrungen mit einem Durchmesser von 22,5 mm, die nach einer Seite geöffnet waren.

Mit dieser Probenhalterung konnten dünne Pillen (5-10 mg/cm$^2$) festgehaltert und von der Ausheiz- zur Meßzone hin- und herbewegt werden, ohne herauszufallen.




Hochtemperatur IR Küvette

Abb. 4: Die Meßküvette (Glas-Quarz-Konstruktion mit beweglicher Probenhalterung aus Quarz)

Die neukonstruierte Küvette schaffte im Zusammenhang mit den technischen Änderungen am Fouriertransform-IR-Spektralphotometer (4.2.), (neue IR-Quelle und neuer Detektor), die Voraussetzung für die hohe Meßempfindlichkeit, die für die kinetischen Messungen der Austauschreaktionen - auch an sehr undurchlässigen Pillen - notwendig war.

Die Saphir-Fenster haben dagegen Bedeutung als geeignetes Fenstermaterial für die von W E I N S T R A U C H [78] beschriebene Ganzmetallküvette. Im Gegensatz zu den Silicium-Fenstern sind Saphir-Fenster auch bei hoher Temperatur stabil, d.h. sie reißen bei den durch die Temperaturerhöhung im Dichtmaterial auftretenden Druckänderungen nicht. Außerdem ändert sich die Durchlässigkeit des Saphirs nicht merklich, im Gegensatz zu Silicium, dessen Durchlässigkeit bei Temperaturen oberhalb 350$^{o}$ C wegen der Bildung freier Ladungsträger schnell abnimmt.

Die Ganzmetall-Küvette wurde erfolgreich für Emissionsmessungen eingesetzt.

## 4.4. Probenvorbereitung

### 4.4.1. Verwendete Katalysatoren

Alle für die Untersuchungen des H-D-Austausches eingesetzten Katalysatoren sind in Tab. 2 zusammengestellt. Zwei davon, $\gamma$-$Al_2O_3$, Typ C der Fa. Degussa, und $\gamma$-$Al_2O_3$ der Fa. Merck, standen als industrielle Produkte zur Verfügung, alle anderen wurden selbst hergestellt.

Aus Böhmit und Aluminiumnitrat (über das mit $NH_3$ gefällte Hydroxid) wurden jeweils durch Calcinieren bei ca. 700° C Oxide der $\gamma$-Modifikation, aus Bayerit die $\eta$-Modifikation des Aluminiumoxids hergestellt.

Beide Modifikationen, $\gamma$ und $\eta$, wurden sowohl rein als auch nach Behandlung mit Halogenen untersucht. Für eine Reihe von Messungen wurden gemischte Silicium-Aluminiumoxide eingesetzt, die im Rahmen einer Dissertation über Untersuchungen zur Umsetzung von Kohlenwasserstoffen an Reformierkatalysatoren von H O L L E N B E R G hergestellt wurden [80].

Verwendet wurden insgesamt neun gemische Oxide mit der Zusammensetzung von 10 % bis 90 % an $SiO_2$ (jeweils Gewichts-%), die nachfolgend mit z.B. SiAl-10 bzw. SiAl-90 bezeichnet werden [81].

Ferner wurde Aluminiumoxid mit Platin belegt und zur Untersuchung des bifunktionellen Katalysatorsystems eingesetzt.

$\gamma$-$Al_2O_3$, Typ C, läßt sich wegen seiner geringen Korngröße (20 - 30 nm) spektroskopisch am besten untersuchen. Dieses Oxid hat eine BET-Oberfläche von ca. 100 $m^2$ und enthält 0,44 % Chlor. Die anderen Oxide konnten trotz der größeren Korngröße und des damit verbundenen starken Streuvermögens

| Katalysatoren | Spez. Oberfläche $[m^2/g]$ |
|---|---|
| $\gamma$-$Al_2O_3$ Typ C, Degussa | 99,31 |
| $\gamma$-$Al_2O_3$ Merck | 79,40 |
| $\gamma$-$Al_2O_3$ (aus Böhmit) | 250,86 |
| $\gamma$-$Al_2O_3$ (aus $Al[NO_3]_3$ ) | 151,64 |
| $\eta$-$Al_2O_3$ (aus Bayerit) | 316,57 |
| $SiO_2$-$Al_2O_3$ 10 % $SiO_2$ (SiAl-10) | 170,82 |
| $SiO_2$-$Al_2O_3$ 20 % $SiO_2$ (SiAl-20) | 180,23 |
| $SiO_2$-$Al_2O_3$ 30 % $SiO_2$ (SiAl-30) | 202,34 |
| $SiO_2$-$Al_2O_3$ 40 % $SiO_2$ (SiAl-40) | 212,36 |
| $SiO_2$-$Al_2O_3$ 50 % $SiO_2$ (SiAl-50) | 265,66 |
| $SiO_2$-$Al_2O_3$ 60 % $SiO_2$ (SiAl-60) | 267,64 |
| $SiO_2$-$Al_2O_3$ 70 % $SiO_2$ (SiAl-70) | 328,56 |
| $SiO_2$-$Al_2O_3$ 80 % $SiO_2$ (SiAl-80) | 367,72 |
| $SiO_2$-$Al_2O_3$ 90 % $SiO_2$ (SiAl-90) | 412,90 |
| $SiO_2$ | 578,25 |

Tab. 2: Verwendete Katalysatoren

nach den technischen Änderungen im Fourier-IR-Spektralphotometer (4.2.) untersucht werden.

Aus allen Oxiden wurden Preßlinge von 22 mm Durchmesser und ca. 5 - 20 mg/cm$^2$ Gewicht hergestellt. Zur Herstellung von Preßlingen aus $\gamma$-$Al_2O_3$, Typ C, wurde das Material unter einem Druck von 50 - 100 bar gepreßt. Höherer Druck führte zu Rißbildungen. Ferner wurden die Preßflächen mit Filterpapier, das unter einem Druck von 4000 bar vorgepreßt wurde, abgedeckt, um ein Kleben am Preßwerkzeug zu verhindern.

Diese Vorsichtsmaßnahmen wurden bei allen anderen Oxiden nicht getroffen. Diese Oxide wurden zunächst in einem Achatmörser so fein wie möglich gemörsert und dann ohne Filterpapier mit einem Druck bis zu 1000 bar gepreßt. Die Herstellung genügend dünner Pillen erwies sich als sehr schwierig.

Für den Einbau von Halogen-Ionen (F, Cl, Br, J) in die Oberfläche des Aluminiumoxids wurde das Oxid mit wässrigen Lösungen der entsprechenden Ammoniumhalogenide behandelt und dann getrocknet.

Außerdem wurde die Halogenierung direkt in der Meßzelle durch Behandlung mit gasförmigen Halogen-Wasserstoffen durchgeführt. Nach Ausheizen der Pille bei 530$^o$ C in der Ausheizzone wurden dazu die Halogenwasserstoffe mit einer Injektionsspritze direkt in die Küvette injiziert.

Für die Chlorierung und Bromierung wurden die Gase direkt aus Stahlflaschen (Fa. Baker) entnommen. Fluorwasserstoff-Gas wurde durch Destillation einer 75 %igen Fluorwasserstoff-Lösung in einer Teflon-Destillationsapparatur und Jodwasserstoff-Gas durch Zusammenschmelzen von KJ mit wasserfreier Orthophosphorsäure hergestellt.

Im Gegensatz zum Fluor treten bei Chlor, Brom und Jod durch Hydrolyse Verluste auf [82]. Deshalb wurden die Pillen nach den Messungen auf ihren Halogengehalt geprüft. Die Bestimmung des Cl-, Br- und J-Gehalts erfolgte durch Titration. Die Pillen wurden in 0,01 NaOH-Lösung gekocht, filtriert und mit Wasser gespült und dann mit verdünnter $HNO_3$-Lösung angesäuert (pH 3). Die Titration erfolgte mit 0,01 $AgNO_3$.

Platin wurde entweder in Form von $H_2[PtCl_6]$ oder als $[Pt(NO_2)_2\ (NH_3)_2]$ auf das Aluminiumoxid aufgebracht. Hexachloroplatinsäure wurde in Methanol gelöst und portionsweise zu dem Aluminiumoxid gegeben. Nach vollendeter Zugabe der Lösung wurde die Suspension bis zur vollständigen Trocknung gerührt. Danach wurde das Material in einem Achatmörser fein gemörsert. Die hergestellte Pille wurde in der Meßküvette mit Wasserstoff reduziert.

Um chlorfreie Pillen zu bekommen, wurde das Platin auch aus dem Komplex $[Pt(NO_2)_2\ (NH_3)_2]$ auf Aluminiumoxid aufgebracht. Dazu wurde das Oxid in die ammoniakalische Lösung des Komplexes gegeben und die Suspension bei $60^{\circ}$ C unter vermindertem Druck im Rotations-Wasserdampfer eingedunstet. Anschliessend wurde das Pulver bei $120^{\circ}$ C getrocknet.

### 4.4.2. Verwendete Gase und Kohlenwasserstoffe

Die für den H-D-Austausch verwendeten Kohlenwasserstoffe wurden mit dem Trägergas (Helium) aus den Sättigern in die Meßzelle transportiert. Helium wurde auch - mit Wasserstoff, Deuterium bzw. Kohlendioxid gemischt - zur Einstellung bestimmter Partialdrucke dieser Gase benutzt.

Eine Aufstellung der verwendeten Gase erfolgt in Tab. 3

| Gas | Gehalt | Hersteller |
|---|---|---|
| Helium | 99,995 | Linde |
| Wasserstoff | 99,9995 | Linde |
| Deuterium | 99,5 | Merck-Schuchardt |
| Kohlendioxid | 99,998 | L'air Liquide |
| Chlorwasserstoff | 99,5 | Baker |
| Bromwasserstoff | 99,8 | Baker |
| Fluorwasserstoff | - | - +) |
| Jodwasserstoff | - | - +) |

Tab. 3: Verwendete Gase

+) selbst hergestellt

Alle Kohlenwasserstoffe wurden in den Sättigern über ausgeheiztem Molekularsieb 3 Å (Fa. Merck) trockengehalten. Vor der Verwendung wurde mindestens eine Stunde lang ein Strom des Trägergases durch den Kohlenwasserstoff geleitet,

um den besonders bei längerem Stehen eindiffundierenden Sauerstoff restlos zu entfernen.

Die verwendeten Kohlenwasserstoffe sind in Tab. 4 zusammengestellt.

| Kohlenwasserstoff | Gehalt in % (G.C.) | Hersteller |
|---|---|---|
| Benzol | min 99,7 | Merck |
| Benzol-$d_6$ | min 99,7 +) | Merck |
| Cyclohexan | min 99,7 | Merck |
| Methyl-Cyclopentan | ≧ 99 | Fluka |
| n-Hexan | 99,98 | Merck |
| n-Hexen-1 | ≧ 99 | Fluka |
| 3-Methyl-pentan | ≧ 99 | Fluka |

Tab. 4: Verwendete Kohlenwasserstoffe

+) Deuterierungsgrad

4.5. Versuchsdurchführung

Die verwendeten Oxid-Pillen wurden in der Ausheizzone in Helium-Atmosphäre für zwei bis drei Stunden bei der jeweiligen Ausheiztemperatur vorbehandelt. Die getrennte Regelung der Heizungen für Ausheiz- und Meßzone der Küvette erlaubte die gleichzeitige Einstellung der erwünschten Meßtemperatur.

Vor dem H-D-Austausch wurde eine Aufnahme der Meßzelle gemacht, die als Vergleichsspektrum diente. Die Angleichung an die Temperatur des Meßraumes war nach Verschiebung der Probenhalterung von der Ausheiz- zur Meßzone in weniger als fünf Minuten abgeschlossen. Nach einer Aufnahme des Spektrums der Pille wurde dann Deuterium bzw. Benzol-$d_6$ mit dem erwünschten Partialdruck durch die Meßzelle geleitet; in bestimmten Zeitabständen wurden Aufnahmen der Proben gemacht.

Es wurden - je nachdem, wie schnell die Austauschreaktion ablief - nur die Interferogramme aufgenommen und gespeichert. Nach Beendigung des Versuchs wurden die Spektren gerechnet und geplottet oder es wurde - bei langsamen Reaktionen - zwischen den einzelnen Aufnahmen Transformation und Plotten durchgeführt. Die erreichte hohe Meßempfindlichkeit erlaubte Aufnahmen in zeitlichen Abständen bis zu 30 sec hinab. Für die Rückreaktion wurde nach Abspülen mit Helium Wasserstoff bzw. Kohlenwasserstoff durch die Meßzelle geleitet und in der gleichen Weise gemessen.

Die Partialdruckbestimmung für den im Sättiger erzeugten Kohlenwasserstoffstrom wurde gaschromatographisch überprüft, wobei die der Sättigungstemperatur entsprechende Konzentration jeweils erreicht wurde.

Es wurde auch gezeigt, daß die Trägergasgeschwindigkeit keinen merklichen Einfluß auf den eingestellten Partialdruck hat. Die Trägergasgeschwindigkeit wurde dann für alle Versuche auf 50 ml/min festgelegt.

Alle Spektren wurden in der Form $\log(Io/I) = f(\tilde{\nu})$ aufgetragen, und für die Auswertung der Kinetik des H-D-Austausches wurde die Ab- bzw. Zunahme der maximalen Extinktion ($E_{max}$) der OH- bzw. OD-Banden ausgewertet. Bei einigen Auswertungen - wie z.B. bei $CO_2$-Adsorption auf Aluminiumoxid und $SiO_2$-$Al_2O_3$ - wurde die integrale Extinktion von Banden

$$E_i = \int_{\text{Bande}} E_{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}$$

benutzt.

Bei körnigen Proben wird - wie schon erwähnt (3.1.3.) - durch Streuung die Durchlässigkeit verschlechtert. Da das veränderte Streuungsverhalten aber nicht über das gesamte Spektrum gleich ist, kommt es in den Spektren zu Veränderungen der Lage der Null-Linie, so daß die Banden auf einer schrägen Grundlinie sitzen, was bei der Auswertung Schwierigkeiten bringt.

In diesem Fall wurde als Vergleich ein Spektrum ähnlichen Streuvermögens verwendet. Für die Auswertung des Bereichs der OH-Gruppen (3900 - 3100 $cm^{-1}$) stark streuender Proben wurde als Vergleich das Spektrum der volldeuterierten Pille und für die Auswertung der OD-Gruppen (2900 - 2100 $cm^{-1}$) die Pille vor dem H-D-Austausch verwendet. Daneben ist es auch möglich, rechnerisch einen geneigten Untergrund zu kompensieren.

Um eine einheitliche Darstellung der Extinktionen zu erreichen, wurden jeweils die Extinktionswerte berechnet, die sich formal bei der Durchstrahlung einer einzelnen Grenzfläche ergäben:

$$E' = 10^{-4} \cdot \frac{E \cdot F_P}{m_P \cdot F_s}$$

Die einzelnen Symbole haben die Bedeutung:

E : Extinktion
$F_p$: Fläche der Pille (3,80 $cm^2$)
$m_p$: Masse der Pille (g)
$F_s$: spezifische Oberfläche ($m^2/g$)

Die Beziehung gilt sowohl für die maximale als auch für die integrale Extinktion ($E_i' = \int E' \cdot d\tilde{\nu}$). Im ersten Fall sind E' und E dimensionslos, im zweiten Fall haben $E_i'$ und $E_i$ die Einheit $cm^{-1}$.

# 5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

## 5.1. Spektroskopische Charakterisierung der Katalysatoren

### 5.1.1. IR-Spektren von γ- und η-Aluminiumoxid

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren umfaßten - wie schon erwähnt wurde (4.4.1.) - sowohl selbsthergestellte Aluminiumoxide als auch industrielle Produkte. Alle Katalysatoren wurden zuerst spektroskopisch untersucht.

Abb. 5 zeigt die Spektren der verwendeten γ-Aluminiumoxide im Bereich der OH-Banden. Die Aufnahmen wurden bei 280° C gemacht, nachdem die Proben bei 530° C für 2h in strömendem, trockenem Helium ausgeheizt worden waren. Unter diesen Bedingungen sind drei Banden oder Bandengruppen bei 3678 - 3685, 3725 und 3770 $cm^{-1}$ zu beobachten, die isolierten Hydroxylionen in unterschiedlichen Bindungszuständen auf der Oxidoberfläche zuzuordnen sind. Die breite Flanke im Bereich von 3600 - 3500 $cm^{-1}$, die bei höherer Ausheiztemperatur verschwindet, ist auf Reste von assoziierten OH-Gruppen zurückzuführen.

Beim γ-$Al_2O_3$-Typ C ist eine vierte Bande bei 3790 $cm^{-1}$ zu beobachten; diese Bande ist als Schulter auch bei dem aus Nitrat hergestellten γ-$Al_2O_3$ zu erkennen. Bei höheren Ausheiztemperaturen tritt diese hochfrequente Bande deutlicher hervor, während die Banden bei 3770 und 3678 $cm^{-1}$ an Intensität stark abnehmen, und eine fünfte Bande bei 3693 $cm^{-1}$ zu beobachten ist [83].

Die unter gleichen Meßbedingungen aufgenommenen Spektren der in unterschiedlicher Weise hergestellten γ-Aluminiumoxide zeigen eine hervorragende Übereinstimmung in den Frequenzen der Banden, unterscheiden sich aber deutlich in den Intensitätsverhältnissen, d.h. daß die verschiedenen OH-Gruppen auf den unterschiedlich hergestellten Oxiden

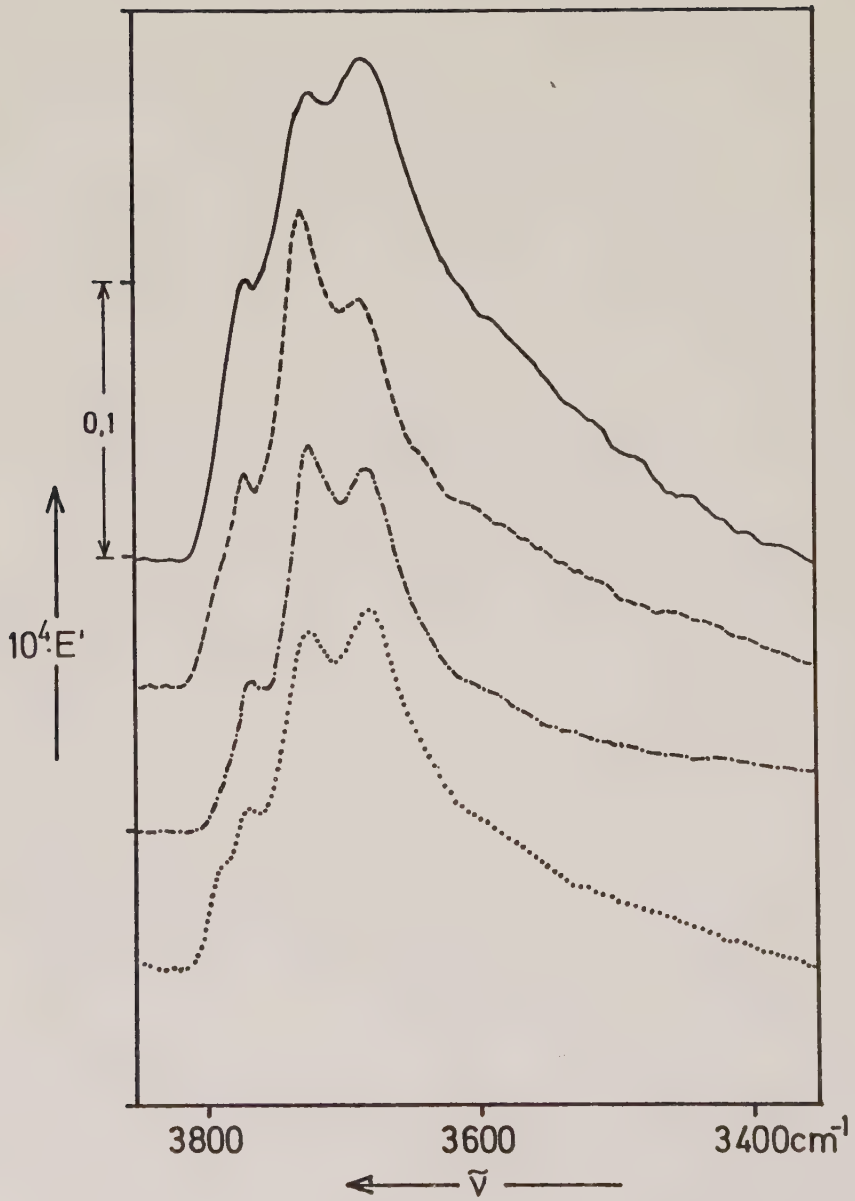
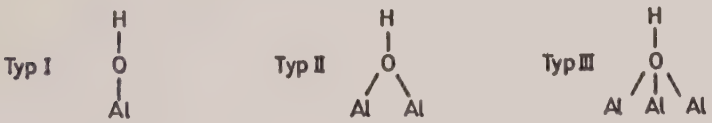



Abb. 5: OH-Banden verschiedener γ-Aluminiumoxide bei 280° C nach Ausheizen bei 530° C —— Merck, ---- aus Nitrat -·-·-·- aus Böhmit, .... Typ C Degussa

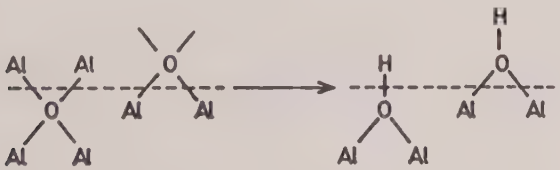
verschieden häufig auftreten. Innerhalb der Dreier-Bandengruppe besitzen die beiden äußeren Banden (ca. 3680 und 3770 $cm^{-1}$) etwa konstantes Intensitätsverhältnis, während die zentrale Bande (3725 $cm^{-1}$) ein abweichendes Intensitätsverhalten zeigt.

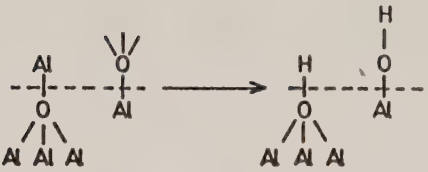
Bei $\gamma$-$Al_2O_3$ der Fa. Merck ist die niederfrequente Bande bei 3684 $cm^{-1}$ intensiver als die mittlere Bande bei 3725 $cm^{-1}$. Im Gegensatz dazu ist bei den selbsthergestellten $\gamma$-Aluminiumoxiden (aus Böhmit und Aluminiumnitrat) die mittlere Bande (3725 $cm^{-1}$) intensiver als die Bande bei 3685 $cm^{-1}$. Bei $\gamma$-$Al_2O_3$-Typ C ist die Intensität der beiden Banden bei dieser Ausheiztemperatur fast gleich.

Bei höheren Ausheiztemperaturen nehmen die beiden äußeren Banden stärker an Intensität ab als die mittlere Bande [84]. Dieses Verhalten wäre zu deuten mit Oberflächenmodellen, die die drei Bandengruppen folgenden OH-Strukturen zuordnen [74]:




Aus Elektroneutralitätsgründen sollten beim Spalten des Oxids entweder OH-Gruppen des Typs II oder gleichzeitig OH-Gruppen der Typen I und III entstehen:





Die Zahl der Hydroxyltypen I und III sollten also gleich sein.

Da die Spektren der verschiedenen Oxide trotz gleicher Vorbehandlung vor der Aufnahme der Spektren die beschriebenen unterschiedlichen Bandenintensitäten zeigten, mußte man annehmen, daß sich unterschiedliche Oberflächenstrukturen ausgebildet hatten, die auch bei der Rehydratisierung bei Raumtemperatur erhalten bleiben. Da die Herstellungstemperatur ein wesentlicher Parameter sein müßte, wurde eine Reihe von Oxiden untersucht, die bei der Herstellung jeweils 4 Stunden bei einer Temperatur (Calcinierungstemperatur 300 - 900° C) im Glühofen erhitzt wurden. Nach Rehydratisierung bei Raumtemperatur wurden Aufnahmen bei 280° C gemacht, nachdem die Proben 1h bei 530° C ausgeheizt wurden (Abb. 6).

Die Spektren der bei verschiedenen Calcinierungstemperaturen hergestellten Aluminiumoxide zeigen Frequenzgleichheit der beobachteten OH- bzw. OD-Banden; deren Intensität unterscheidet sich jedoch stark. Trotz des einstündigen Ausheizens bei 530° C in Helium unterscheiden sich auch die bei 300 und 500° C geglühten Oxide.

Bei einer Calcinierungstemperatur von 300° C ist die niederfrequente Bande deutlich intensiver als die mittlere Bande. Bei $\gamma$-$Al_2O_3$, das bei 500° C calciniert wurde, nimmt die niederfrequente Bande stärker ab, so daß sie

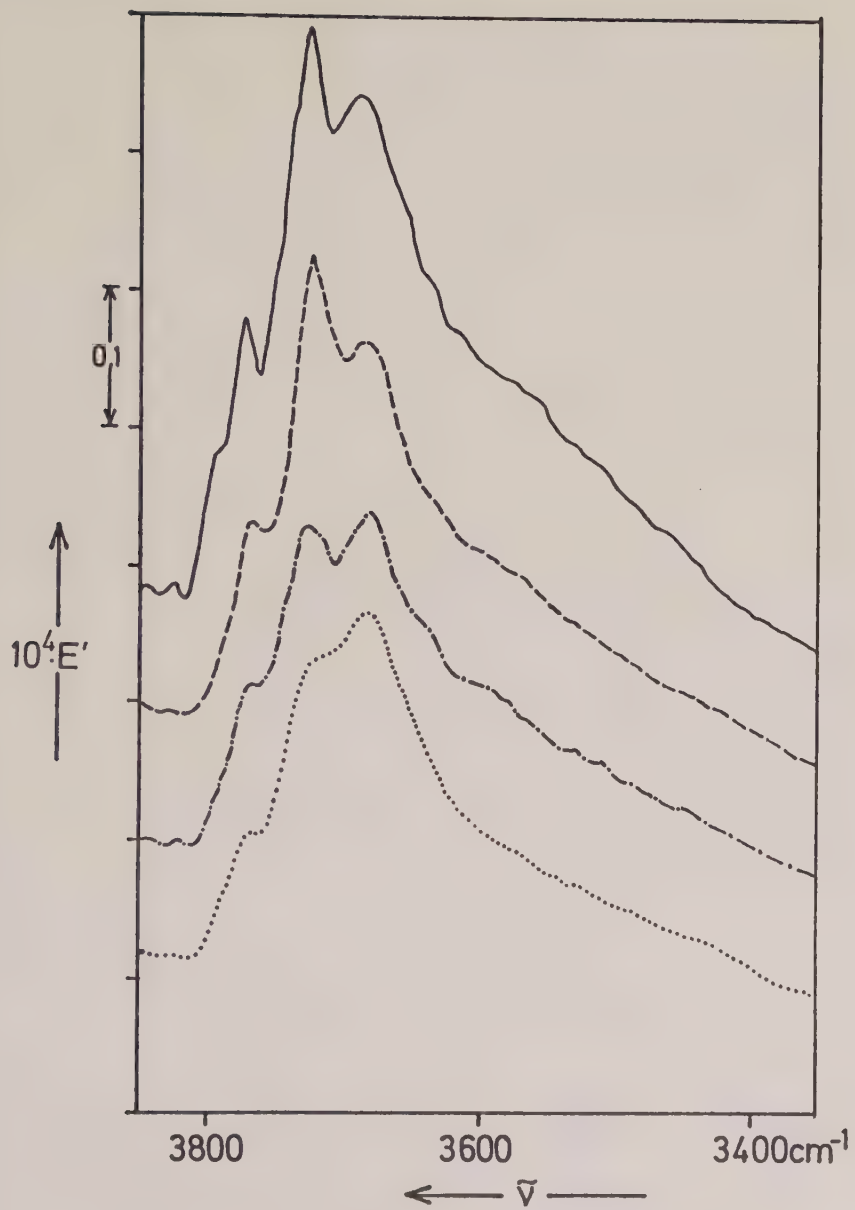



Abb. 6: OH-Banden der bei verschiedener Calcinierungstemperatur hergestellten γ-Aluminiumoxide
—— 900° C, ---- 700° C, -·-·- 500° C, ····· 300° C.

nun gleich intensiv mit der mittleren Bande ist. Bei höheren Calcinierungstemperaturen (700°C, 900°C) ist die mittlere Bande stärker ausgeprägt. Die Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Oberflächenhydroxylgruppen des Aluminiumoxids hängen also nicht nur von der Ausheiztemperatur, sondern auch von den Herstellungsbedingungen (Calcinierungstemperatur) ab. Die spezifische Oberfläche der untersuchten Oxide nimmt mit steigender Calcinierungstemperatur ab; dagegen steigt die Zahl der OH-(OD)-Gruppen je Flächeneinheit bei höher geglühten Oxiden leicht an. In Tab. 4 sind die integralen Extinktionen ($E_i$) der OH- bzw. OD-Banden (bezogen auf $m^2$/pille) zusammengestellt.

| Calcinierungstemperatur [°C] | $E'_i$ [$cm^{-1}$] | | Spez. Oberfläche [$m^2/g$] |
|---|---|---|---|
| | OH | OD | |
| 300 | 0,01526 | 0,01516 | 247,17 |
| 500 | 0,01639 | 0,01540 | 197,74 |
| 700 | 0,01901 | 0,01668 | 147,47 |
| 900 | 0,02683 | 0,02100 | 84,27 |

Tab. 4: Abhängigkeit der OH- bzw. OD-Gruppenzahl von der Calcinierungstemperatur des $\gamma$-$Al_2O_3$

Bei Deuterierung der $\gamma$-Aluminiumoxid-Proben mit Benzol-$d_6$ bzw. Deuterium wurden die entsprechenden OD-Valenzschwingungen im Bereich von 2800 - 2600 $cm^{-1}$ beobachtet.

Drei oder vier Banden wurden unter normalen Bedingungen (Dehydrationstemperatur 530° C, Meßtemperatur 280° C) bei 2715, 2745, 2780 und 2792 $cm^{-1}$ gefunden. Die letzte Bande wurde deutlich nur bei $\gamma$-$Al_2O_3$-Typ C beobachtet, wogegen sie bei den anderen $\gamma$-Aluminiumoxiden nur teilweise als Schulter zu erkennen war.

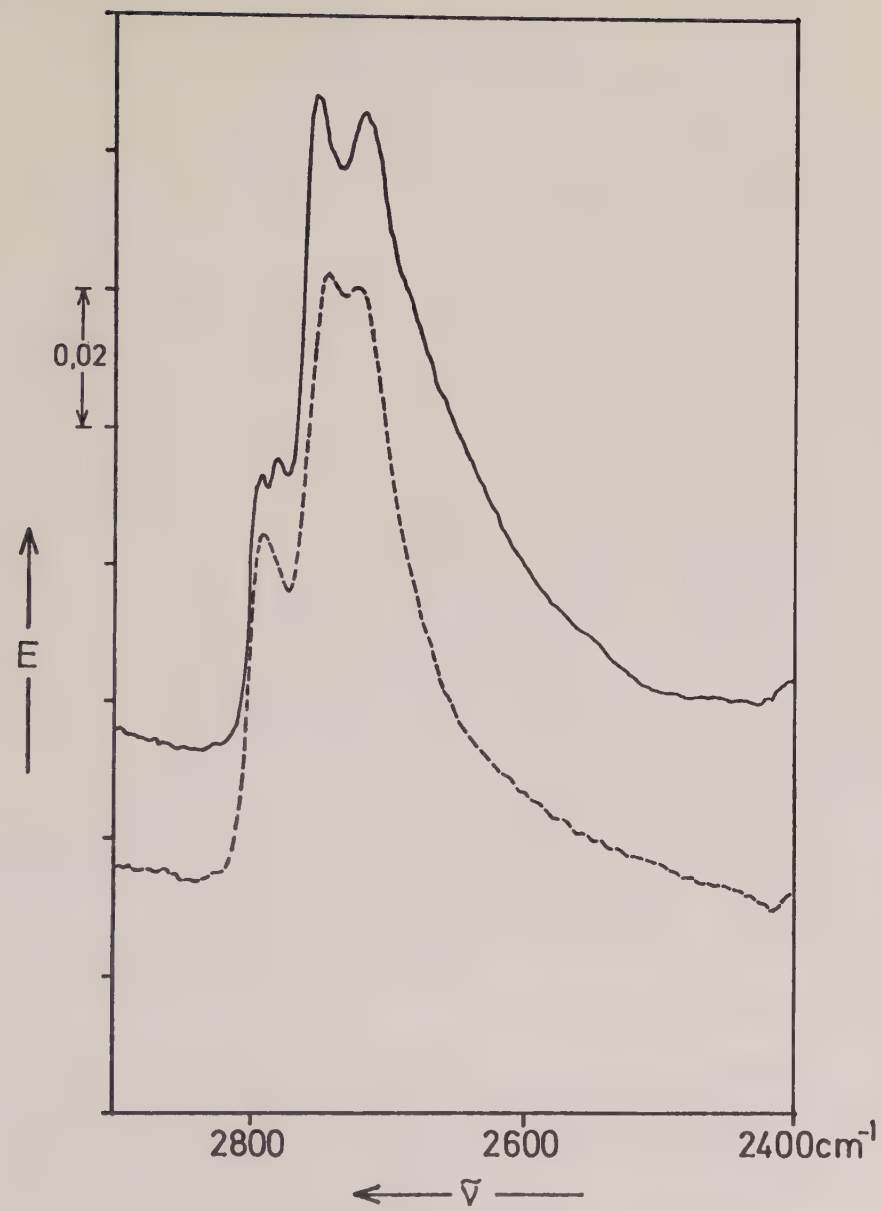



Abb. 7: OD-Valenzschwingungen von deuteriertem $\gamma$-$Al_2O_3$-Typ C nach Ausheizen bei ——— 530° C und ----- 680° C .

Abb. 7 zeigt die Spektren von $\gamma$-$Al_2O_3$-Typ C (Degussa) im Bereich der OD-Valenzschwingungen bei zwei verschiedenen Ausheiztemperaturen. Bei 530° C treten vier Banden (2715, 2745, 2780 und 2792 $cm^{-1}$) auf. Bei höherer Ausheiztemperatur (ca. 680° C) nehmen die Banden bei 2715 und 2780 $cm^{-1}$ an Intensität stark ab, und es ist eine neue Bande bei 2724 $cm^{-1}$ zu beobachten.

Alle fünf beobachteten Banden im OD-Valenzschwingungsbereich sind um einen Faktor 0,738 im Vergleich zu den OH-Valenzschwingungen verschoben, was mit dem von P E R I [63] gefundenen Isotopiefaktor genau übereinstimmt. Sie besitzen die gleichen relativen Intensitäten wie die entsprechenden Banden im OH-Valenzschwingungsbereich. Das stellt sicher, daß die Schwingungen von isolierten, individuell verschiedenen OH-Gruppen stammen und keine Kombinationsschwingungen enthalten, wie von H A L L A M [85] angenommen. Das Spektrum des $\eta$-Aluminiumoxids wurde unter den gleichen Bedingungen aufgenommen. Es wurden drei Banden bei 3674, 3725 und 3770 $cm^{-1}$ im OH-Bereich und die entsprechenden OD-Banden bei 2710, 2745 und 2780 $cm^{-1}$ beobachtet.

Abb. 8 zeigt das Spektrum im Bereich der OH-Valenzschwingung einer $\eta$-$Al_2O_3$-Probe und einer $\gamma$-$Al_2O_3$-Probe (aus Böhmit), die unter gleichen Bedingungen (Ausheiztemperatur 530° C, Meßtemperatur 280° C) aufgenommen wurden.

Durch Vergleich der beiden Spektren ergibt sich folgendes Bild:

Die beiden hochfrequenten Banden bei 3770 und 3725 $cm^{-1}$ (bzw. 2780 und 2745 $cm^{-1}$) stimmen in der Lage mit denen des $\gamma$-$Al_2O_3$ gut überein. Nur die niederfrequente Bande bei 3674 $cm^{-1}$ zeigt eine langwellige Verschiebung von ca. 10 $cm^{-1}$ im Vergleich zu der entsprechenden Bande (3684 $cm^{-1}$) des $\gamma$-$Al_2O_3$.

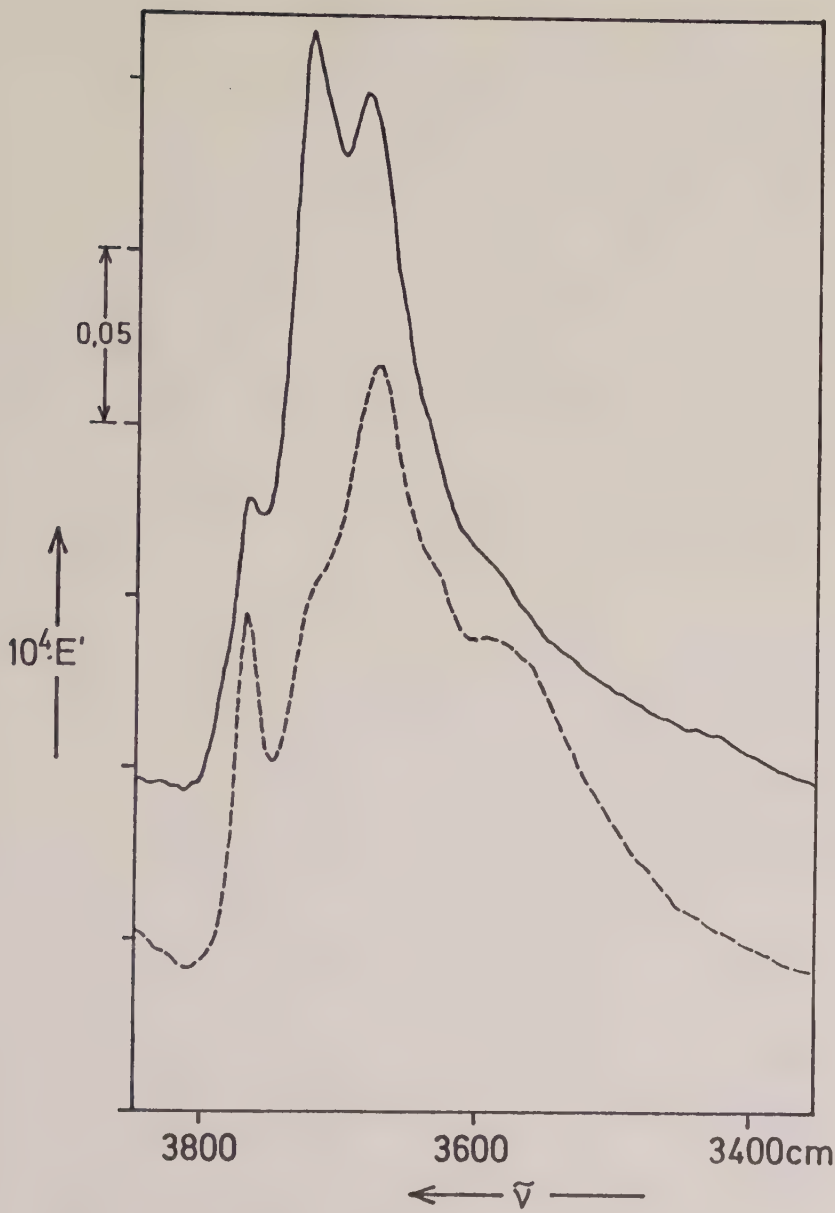
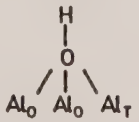



Abb. 8: OH-Banden des —— γ- und ---- η-$Al_2O_3$ bei 280° C nach Ausheizen bei 530° C

Diese allgemeine Übereinstimmung der Bandenlagen ist ein Hinweis dafür, daß trotz verschiedener Kristallstrukturen der Aluminiumoxide sehr ähnliche Verhältnisse auf der Oberfläche vorliegen. Einen deutlicheren Unterschied zeigen die beiden Spektren in den Intensitäten der Banden, wobei beim $\eta$-$Al_2O_3$ die Bande bei 3770 $cm^{-1}$ (der basischen Hydroxylgruppen) und die Bande bei 3674 $cm^{-1}$ (der sauren Hydroxylgruppen) bedeutend intensiver sind im Vergleich zu den entsprechenden Banden des $\gamma$-$Al_2O_3$. Danach sollte die Zahl sowohl der basischen als auch der sauren OH-Gruppen beim $\eta$-$Al_2O_3$ größer sein als im $\gamma$-Typ. Die Verschiebung der langwelligen Bande deutet darüber hinaus auf eine höhere Acidität der sauren OH-Gruppen des $\eta$-$Al_2O_3$ hin.

Nach [76] sollten die sauren Hydroxylgruppen zwei oktaedrischen Al-Ionen ($Al_O$) und einem tetraedrischen Al-Ion ($Al_T$) wie folgt benachbart sein:




Die nächst weniger sauren OH-Gruppen sollten drei oktaedrischen Al-Ionen benachbart sein. Nach Untersuchungen von S A A L F E L D und M E H R O T A [86] kommen die Kationenfehlstellen beim $\gamma$-$Al_2O_3$ nur auf Tetraederplätzen vor, während beim $\eta$-$Al_2O_3$ Kationenfehlstellen sowohl auf tetraedrischen als auch oktaedrischen Fehlstellen auftreten, so daß gegenüber $\gamma$-$Al_2O_3$ eine verstärkte Besetzung von Tetraederplätzen auftritt. Das ist in Übereinstimmung mit den hier beschriebenen spektroskopischen Untersuchungen. Im Spektrum des $\eta$-$Al_2O_3$ sind noch zwei breite Banden im langwelligen Bereich deutlich zu erkennen - nämlich bei 3630 und 3575 $cm^{-1}$ - die assoziierten Hydroxylgruppen zuzuordnen sind. Bei gleicher Ausheiztemperatur sind beim $\eta$-$Al_2O_3$ mehr assoziierte OH-Gruppen vorhanden als beim $\gamma$-$Al_2O_3$.

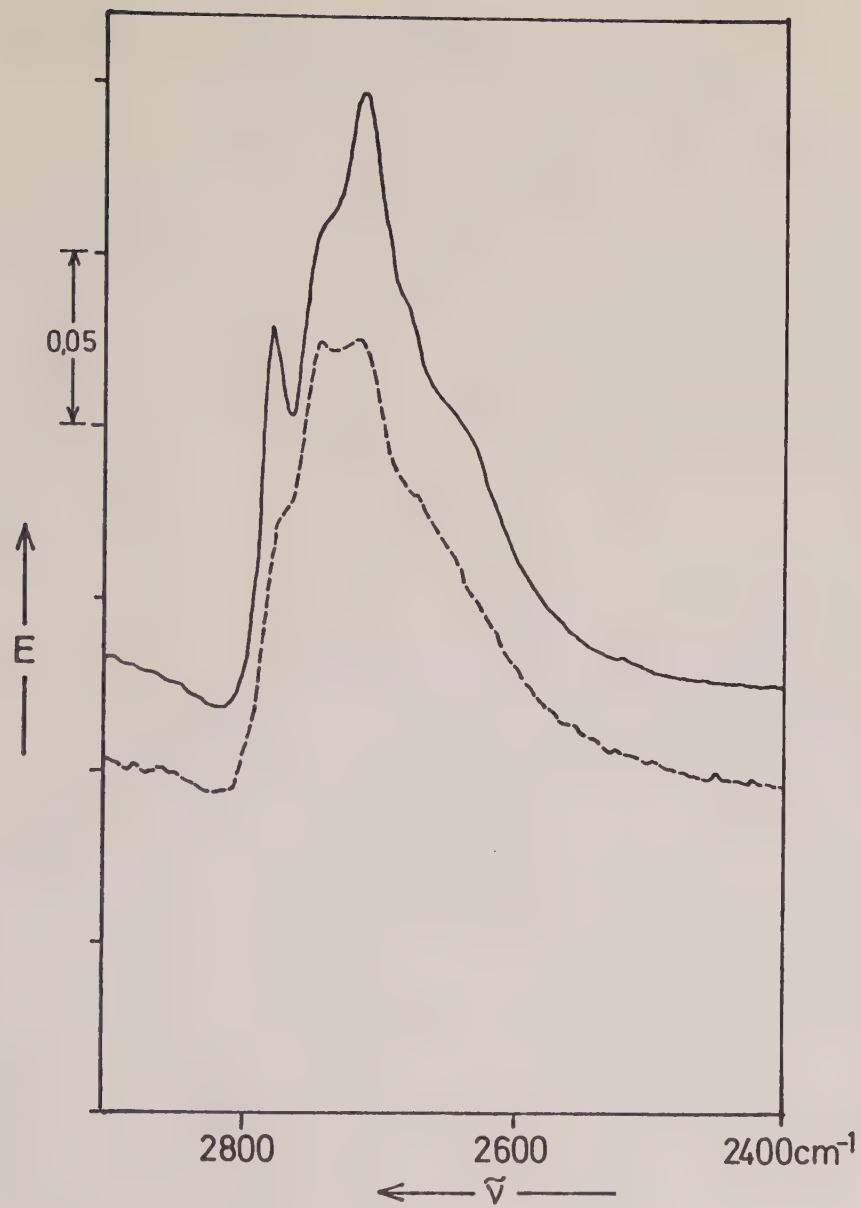



Abb. 9: OD-Valenzschwingungen von deuteriertem $\eta$-$Al_2O_3$ nach Ausheizen bei —— 530° C und ---- 680° C

Beim Ausheizen auf höherer Temperatur unterscheidet sich auch hier das Verhalten der beiden äußeren Banden von demjenigen der zentralen Bande. Abb. 9 zeigt die Spektren des $\eta$-$Al_2O_3$ im Bereich der OD-Valenzschwingung bei unterschiedlichen Ausheiztemperaturen. Nach Ausheizen bei 650° C nehmen die Banden bei 2710 und 2780 $cm^{-1}$ stark ab, so daß nun die mittlere Bande gleich intensiv wie die niederfrequente Bande ist. Der Zusammenhang der beiden äußeren Banden ist hier noch deutlicher als beim $\gamma$-$Al_2O_3$ zu erkennen.

In Tab. 5 sind die gemessenen Bandenlagen im OH- bzw. OD-Valenzschwingungsbereich aufgeführt. Als Vergleich sind entsprechende Literaturwerte angegeben.

| Autor | diese Arbeit | | | | | [63,68] | [58] | [56] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Oxid | $\gamma$-$Al_2O_3$ Typ C (Degussa) | $\gamma$-$Al_2O_3$ (Merck) | $\gamma$-$Al_2O_3$ (aus Böhmit) | $\gamma$-$Al_2O_3$ (aus $Al[NO_3]_3$) | $\eta$-$Al_2O_3$ (aus Bayerit) | $\gamma$-$Al_2O_3$ | $\eta$-$Al_2O_3$ | $\gamma$-$Al_2O_3$ |
| OH | 3678<br>3693 +<br>3725<br>3770<br>3790 | 3684<br>3725<br>3770 | 3684<br>3725<br>3770 | 3684<br>3727<br>3770<br>3793(sh) | 3674<br>3725<br>3770 | 3700<br>3733<br>3744<br>3780<br>3800 | 3710<br>3740<br>3785 | 3700<br>3745<br>3760<br>3785 |
| OD | 2715<br>2724 +<br>2745<br>2780<br>2792 | 2715<br>2745<br>2782 | 2715<br>2747<br>2780 | 2715<br>2747<br>2780<br>2790(sh) | 2710<br>2745<br>2780 | 2733<br>2759<br>2803 | 2730<br>2755<br>2790 | 2725<br>2760<br>2790 |

Tab. 5: Wellenzahlen der OH- bzw. OD-Banden von Aluminiumoxide

+ nach Ausheizen bei $>650^{o}C$

### 5.1.2. Das Infrarotspektrum der halogenierten Aluminiumoxide

Der Einbau von Halogen-Ionen auf Katalysatorträgersubstanzen der hier untersuchten Art verstärkt die Aktivität des Katalysators, so daß halogenierte Aluminiumoxide für viele Reaktionen - wie z.B. Spaltung von gesättigten Kohlenwasserstoffen oder Isomerisierung der Alkene - eine erhöhte katalytische Aktivität zeigen [82].

Der Einfluß dieser Halogen-Ionen auf der Oberfläche wird durch Infrarotuntersuchungen gut wiedergegeben, da sich das Spektrum der OH-Gruppen stark ändert [87].

Um den Einfluß des Einbaus von Halogen-Ionen auf die H-D-Austauschreaktionen zu untersuchen, wurden die verwendeten Aluminiumoxide halogeniert und IR-spektroskopisch charakterisiert.

Wegen der besseren Durchlässigkeit wurden zunächst Proben von $\gamma$-$Al_2O_3$-Typ C mit Ammoniumhalogeniden behandelt. Nach Trocknen des Oxids wurden Halogenanalysen in einem Sodaextrakt durchgeführt. Chlor, Brom und Jod wurden argentrometrisch bestimmt. Dabei ergab sich, daß Brom und Jod in etwa dreifachem molarem Überschuß im Vergleich zu dem auf dem Oxid vorhandenen Chlor vorlagen. Fluor konnte im Sodaextrakt mit einer fluorsensitiven Elektrode nicht nachgewiesen werden, wird also wesentlich fester an der Oberfläche gebunden.

Die OH-Banden der so vorbehandelten Oxide unterscheiden sich deutlich von denjenigen des reinen $\gamma$-$Al_2O_3$. Es wurde nur noch eine intensive Bande bei 3678 $cm^{-1}$ beobachtet. Halogenanalysen an den ausgeheizten Pillen zeigten jedoch, daß beim Ausheizen Brom und Jod weitgehend abgespalten werden, so daß ein Chlorüberschuß an der Oberfläche vorlag. Die weiteren Untersuchungen wurden deshalb trotz der grösseren Streuverluste an Oxiden durchgeführt, die kein Chlor

enthielten ($\gamma$-$Al_2O_3$ von Merck und $\gamma$-$Al_2O_3$ eigener Herstellung). Die Halogenierung erfolgte - wie im Abschnitt 4.4.1. beschrieben - durch direkte Reaktion der ausgeheizten Pillen mit gasförmigen Halogenwasserstoffen in der Küvette. Die anschließende Analyse ergab folgende Gehalte an ablösbaren Halogenen:

| Oxid | Belegung in $(mol/m^2) \cdot 10^6$ | | |
|---|---|---|---|
| | Cl | Br | J |
| $\eta$-$Al_2O_3$ | 1,71 | 1,92 | 1,13 |
| $\gamma$-$Al_2O_3$ (Merck) | 3,30 | 3,07 | 1,60 |

Tab. 6: Halogenbelegung ausgeheizter Aluminiumoxidproben nach Behandlung mit Halogenwasserstoffen

Durch die Anlagerung von Halogenwasserstoffen an der Oberfläche entstehen nach der Reaktionsgleichung

$$OH^- + HX \longrightarrow H_2O + X^-$$

Wasser und ein Halogen-Ion $X^-$, das auf einem benachbarten, freien Platz an der Oberfläche gebunden wird, während das Wasser entweder desorbiert oder über H-Brücken gebunden bleibt.

Abb. 10 zeigt als Beispiel das unter diesen Bedingungen halogenierte $\eta$-$Al_2O_3$. Beim Vergleich der Spektren ist zu erkennen, daß die OH-Banden der chlorierten, bromierten und jodierten Oxide (Spektren b, c, d) innerhalb der Meßgenauigkeit gleich sind. Die intensivste Bande liegt bei 3674 $cm^{-1}$, und bei 3725 $cm^{-1}$ findet man eine Schulter.

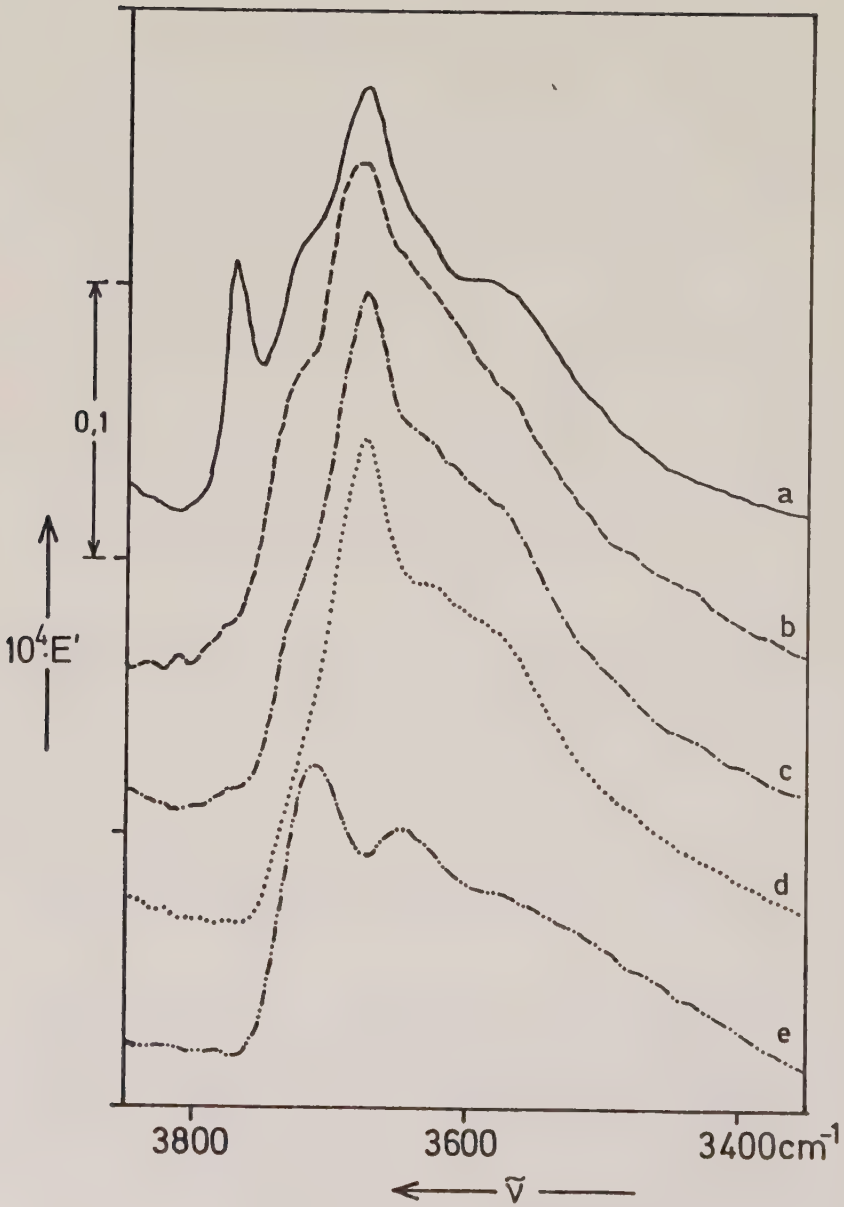



Abb. 10: $\eta$-$Al_2O_3$-Spektren nach Ausheizen bei 530° C in reinem Zustand (a) und nach Behandlung mit HJ (b), HBr (c), HCl (d) und HF (e)

Die kurzwellige Bande des Oxids bei 3770 $cm^{-1}$ (Spektrum a), die basischen OH-Gruppen zuzuordnen ist, tritt nicht mehr auf. Die Flanke bei 3600 $cm^{-1}$ ist deutlich flacher geworden, was auf eine stärkere Ausbildung von H-Brücken hindeutet. Die fluorierte Pille (Spektrum e) zeigt dagegen Banden bei 3715 und 3647 $cm^{-1}$ sowie eine breite Flanke bei 3600 - 3500 $cm^{-1}$. Die Spektren des halogenierten $\gamma$-$Al_2O_3$ (Merck) stimmten mit denen der $\eta$-Modifikation überein. Diese Beobachtungen entsprechen Modellrechnungen von P E R I [87] über Abspaltung von HCl und $H_2O$ von einer chlorbelegten Oberfläche von Aluminiumoxid.

Auffällig ist das unterschiedliche Verhalten des fluorierten Oxids. Da eine zuverlässige Bestimmung der Fluormengen auf den Pillen nicht gelang, aber bekannt ist, daß Fluor beim Ausheizen praktisch nicht verlorengeht [82], wurden Oxidproben mit unterschiedlichen Mengen an $NH_4F$ behandelt.

Abb. 11 zeigt die Spektren von Proben mit $5{,}3 \cdot 10^{-6}$ bzw. $31{,}5 \cdot 10^{-6}$ mol F/$m^2$ im Bereich der OD-Banden neben dem Spektrum des reinen $\gamma$-$Al_2O_3$. Eine Bedeckung jedes Oberflächen-Aluminium-Ions mit einem Fluorion entspricht $26{,}56 \cdot 10^{-6}$ mol/$m^2$. Die Spektren zeigen folgendes:

Das Spektrum von schwach fluoriertem Oxid entspricht den Spektren der chlorierten, bromierten bzw. jodierten Proben bis auf eine geringfügige Bandenverschiebung von 10 $cm^{-1}$ bei der Hauptbande. Fluor kann jedoch offenbar - im Gegensatz zu den anderen Halogeniden - mit zunehmender Belegung [82] in tieferliegenden Schichten des Gitters eingebaut werden ($\Theta > 1$) und führt dann zu dem Spektrum, das auch bei der Fluorierung in der Gasphase erhalten wurde, mit Banden bei 3712 und 3645 $cm^{-1}$ und im langwelligen Bereich mit einer breiten Flanke bei 3500 - 3550 $cm^{-1}$. Die entsprechenden Banden bei Deuterierung der stark fluorierten Pille liegen bei 2734 und 2683 $cm^{-1}$. Werden die fluorhaltigen Pillen höher ausgeheizt, so verlieren die stark fluorierten

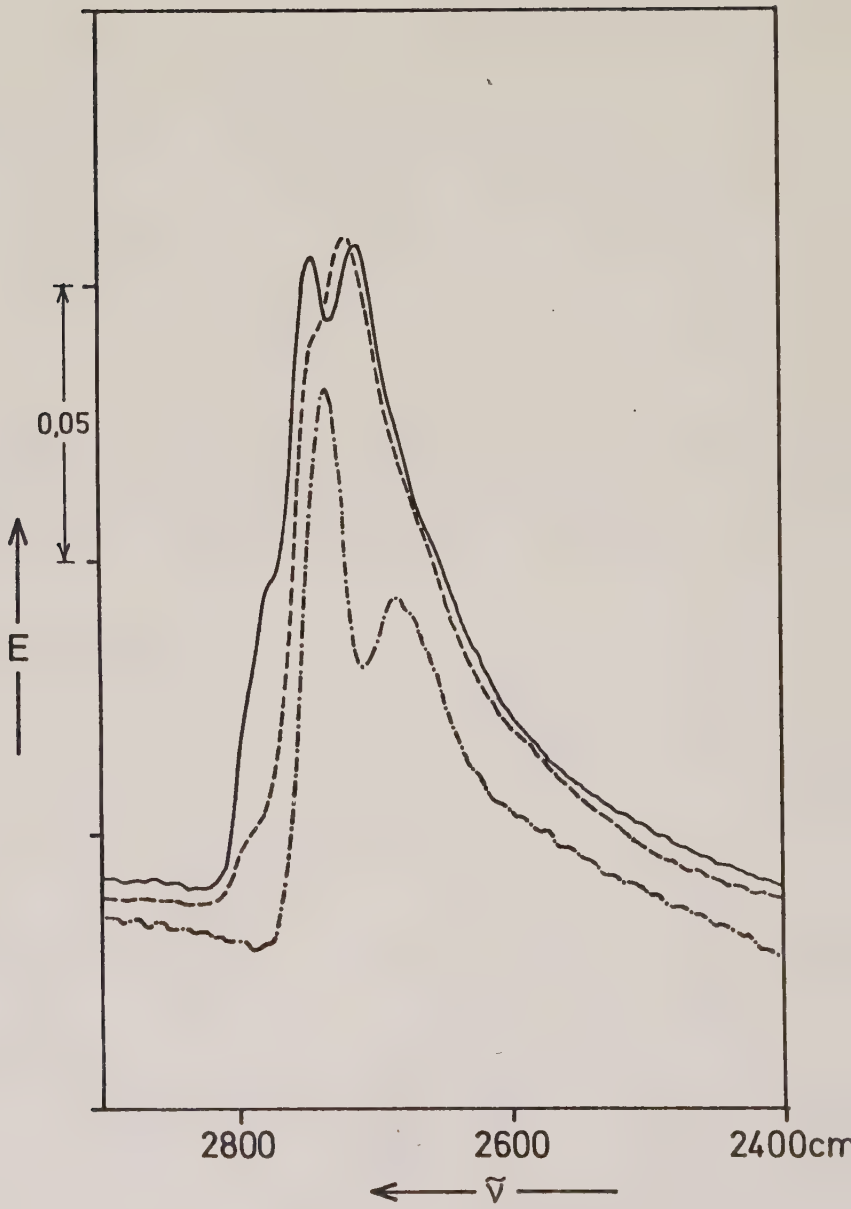



Abb. 11: Spektren des deuterierten $\gamma$-$Al_2O_3$-Typ C in reinem —— und fluoriertem (1 %F) ----,(6 %F) -·-·-·- Zustand nach dem Ausheizen bei 530° C

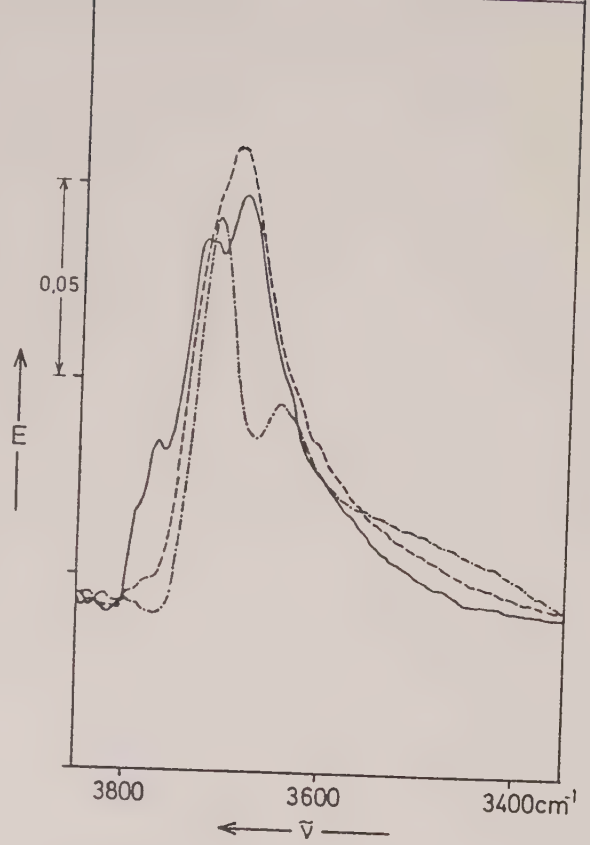



Abb. 12

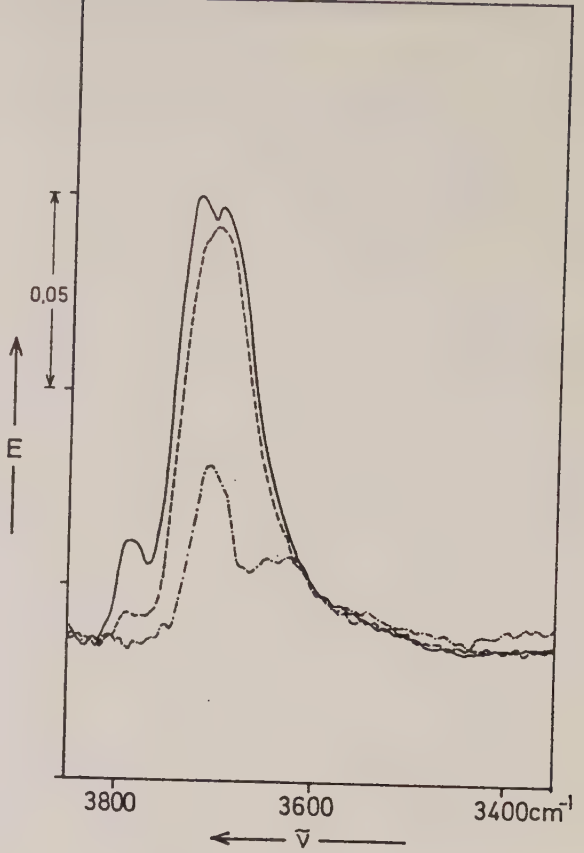



Abb. 13

$\gamma$-$Al_2O_3$ Spektren in reinem ——— und fluoriertem (1 %F) -----, (6 %F)------- Zustand nach Ausheizen bei 530° C (Abb. 12) und 680° C (Abb. 13) .

Proben wesentlich leichter ihre Hydroxylgruppen, was aus Abb. 12 und 13 zu ersehen ist.

Aus IR-spektroskopischen Untersuchungen absorbierter Pyridinmoleküle an fluorhaltigen Aluminiumoxiden wurde festgestellt, daß durch den Einbau von F-Atomen starke BRÖNSTED-Säure-Zentren entstehen, die Protonen für die Bildung des Pyridiniumions liefern können [88, 89]. Die so behandelten Katalysatoren zeigen für viele Reaktionen eine ähnliche katalytische Aktivität wie die gemischten Silizium-Aluminium-Oxide [62].

### 5.1.3. IR-Spektren von Silizium-Aluminium-Oxiden

Silizium-Oxid und Silizium-Aluminium-Oxide sind IR-spektroskopisch intensiv untersucht worden [90-93]. Die Silizium-Oxid-Oberfläche ist allgemein einfacher als die Aluminium-Oxid-Oberfläche. Im $SiO_2$-Gitter sind die $Si^{4+}$-Ionen tetraedrisch von je vier $O^{2-}$-Ionen umgeben, und das IR-Spektrum im Bereich der OH-Valenzschwingung zeigt im Gegensatz zu $Al_2O_3$ nur eine scharfe Bande bei 3750 $cm^{-1}$. Diese Bande ist Schwingungen von isolierten Hydroxylgruppen, die an ein Silizium-Atom gebunden sind (Silanol-Gruppen), zuzuordnen [90, 91, 93]. Neben dieser Bande ist eine breite Bande (3520 - 3660 $cm^{-1}$) zu beobachten, die nach [90] auf Wasserstoffbrücken - entweder zwischen benachbarten Silanol-Gruppen oder zwischen einer Silanol-Gruppe und einem benachbarten Siloxan-Sauerstoffatom (Si-O-Si) - zurückzuführen ist.

B A S I L A [92] untersuchte sowohl Silizium-Oxid als auch ein gemischtes Silizium-Aluminium-Oxid (25 % Gew. $Al_2O_3$). Bei dem Silizium-Aluminium-Oxid beobachtete er nur eine Bande bei 3745 $cm^{-1}$, die nach Deuterierung der Oberfläche zu 2762 $cm^{-1}$ verschoben ist. Nach [92] ist ein wesentlicher Unterschied zwischen $SiO_2$-$Al_2O_3$- und $SiO_2$-Oberflächen die Abwesenheit einer auf assoziierte OH-Gruppe hinweisenden Bande bei 3650 $cm^{-1}$. Dagegen zeigten Untersuchungen von P E R I [6, 93, 94] an einer Reihe von $SiO_2$-$Al_2O_3$-Proben mit bis zu 35 Gew. % $Al_2O_3$ keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Spektren von dehydratisiertem $SiO_2$ und $SiO_2$-$Al_2O_3$, wobei sowohl die scharfe Bande der Silanol-Gruppen bei 3750 $cm^{-1}$ als auch die breite Bande bei 3600 $cm^{-1}$ der assoziierten OH-Gruppen gefunden wurde. Diese Beobachtungen stehen in guter Übereinstimmung mit den spektroskopischen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit an einer vollständigen Reihe von gemischten Silizium-Aluminium-Oxiden.

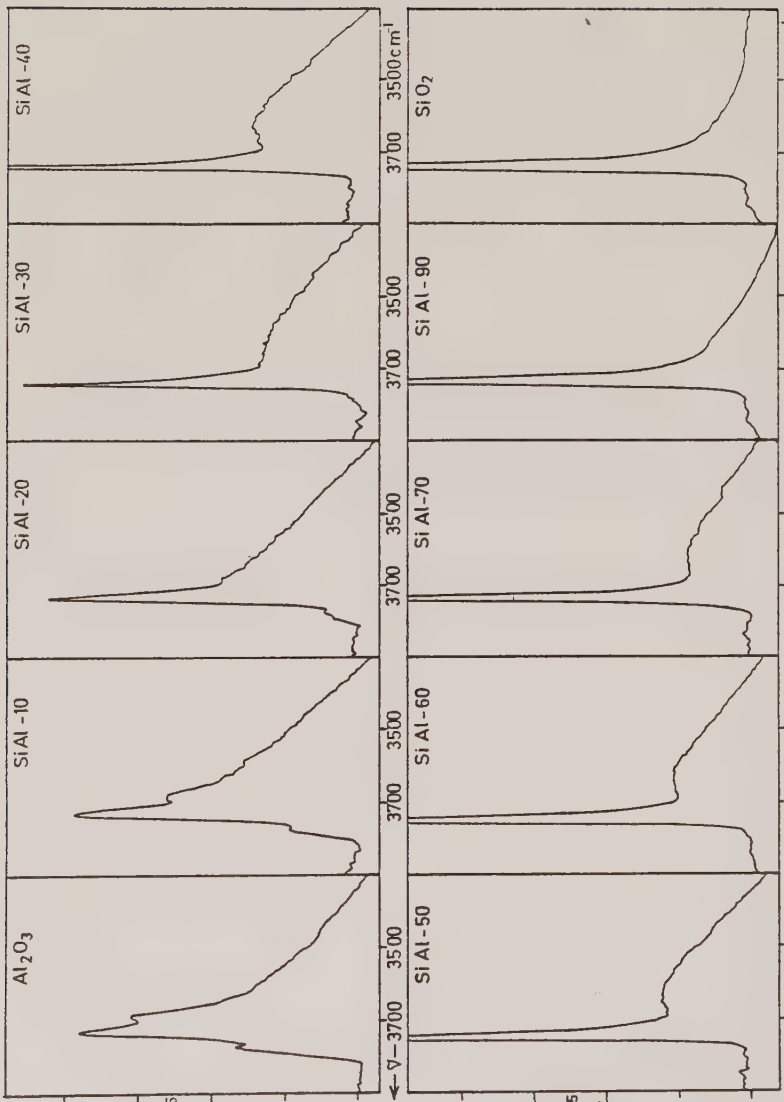



Abb. 14: OH-Banden verschiedener gemischten Silizium-Aluminiumoxide bei 280° C nach Ausheizen bei 530° C .

Die Proben wurden in Heliumatmosphäre 2 h bei 530° C ausgeheizt und die Spektren dann bei 280° C aufgenommen. Abb. 14 zeigt die Spektren im OH-Valenzschwingungsbereich. Gewicht der Proben und spezifische Oberfläche sind jeweils berücksichtigt, so daß die aufgetragene Extinktion E' auf die Flächeneinheit bezogen ist (4.5.). Dabei sind die Spektren des reinen $\gamma$-$Al_2O_3$ und $SiO_2$ mit dargestellt.

Aus den Spektren in Abb. 14 ist folgendes abzuleiten: Im Spektrum des SiAl-10 (zur Kennzeichnung der Silizium-Aluminium-Oxide s. 4.4.1.) zeigen sich deutliche Veränderungen gegenüber dem Spektrum des reinen $\gamma$-$Al_2O_3$. Die Bande des $\gamma$-$Al_2O_3$ bei 3684 $cm^{-1}$ nimmt in der Intensität stark ab, ebenso wie die anderen hochfrequenten Banden bei 3770 und 3795 $cm^{-1}$. Die Bande bei 3727 $cm^{-1}$ dagegen behält etwa die gleiche Intensität. Diese Bande entsteht offensichtlich durch Überlagerung der $\gamma$-$Al_2O_3$-Bande, die auch abnimmt und einer Bande der Silanol-Gruppen, die neu entsteht.

Im Spektrum der SiAl-20-Probe haben die $\gamma$-$Al_2O_3$-Banden bei 3770 und 3795 $cm^{-1}$ gegenüber dem reinen $\gamma$-$Al_2O_3$ fast 75 % ihrer Intensität verloren, wobei auch die Bande bei 3684 $cm^{-1}$ nur noch als Schulter zu erkennen ist. Gleichzeitig tritt eine scharfe Bande bei 3740 $cm^{-1}$ deutlicher auf und ist gegenüber der Bande des $\gamma$-$Al_2O_3$ zum kurzwelligen Bereich (ca. 13 $cm^{-1}$) verschoben. Mit der Abnahme der $\gamma$-$Al_2O_3$-Banden zeigt sich auch eine breite Bande im langwelligen Bereich ($\sim$ 3600 $cm^{-1}$) des Spektrums. Diese Bande ist im Spektrum des SiAl-30 noch deutlicher zu erkennen, wobei auch die scharfe Bande weiter an Intensität zunimmt und noch etwas kurzwellig verschoben ist. Von den Banden des $\gamma$-$Al_2O_3$ ist nur noch die Bande bei 3770 $cm^{-1}$ als Schulter zu erkennen.

Bei SiAl-40 ist keine Bande des $\gamma$-$Al_2O_3$ mehr zu erkennen, und die scharfe Bande der Silanol-Gruppen bei 3745 $cm^{-1}$ nimmt an Intensität zu, wobei auch die breite Bande bei 3615 $cm^{-1}$ ihr Maximum an Intensität erreicht. Die Intensität

dieser Bande nimmt dann mit weiter steigendem $SiO_2$-Gehalt ab und ist bei SiAl-90 und reinem $SiO_2$ nur noch als Flanke zu erkennen.

In Abb. 15 sind die maximale Extinktion der Bande bei 3615 $cm^{-1}$ (bezogen auf die Flächeneinheit) und diejenige der für $\gamma$-$Al_2O_3$ charakteristischen Bande bei 3770 $cm^{-1}$ gegen den $SiO_2$-Gehalt der $SiO_2$-$Al_2O_3$-Proben aufgetragen.

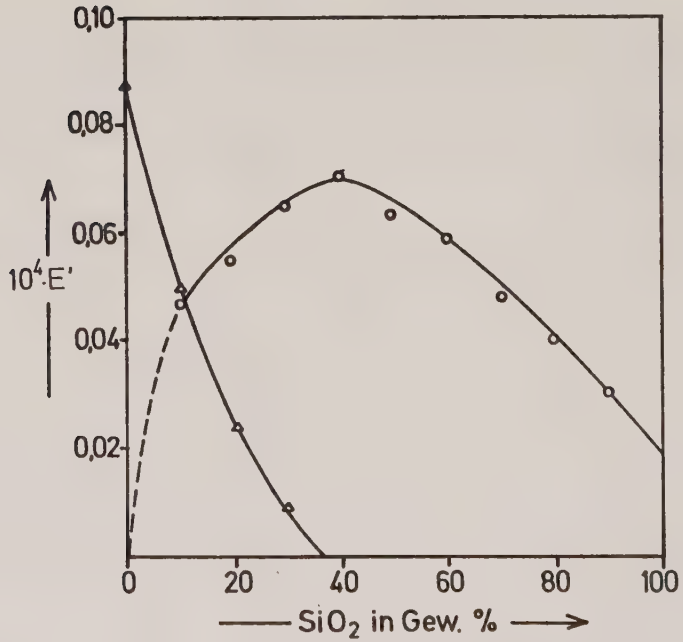



Abb. 15: Maximale Extinktionen der Banden bei 3770 (△) und 3615 $cm^{-1}$ (○) der Silizium-Aluminiumoxide als Funktion des $SiO_2$-Gehalts

Bei SiAl-40 scheint sich eine einheitliche Phase von Aluminiumoxid und Siliziumoxid an der Oberfläche gebildet zu haben. Der Verlauf beider Bandenintensitäten läßt sich gut deuten, wenn man davon ausgeht, daß sich an der Oberfläche eine Phase $SiO_2$-$Al_2O_3$ ausbildet, die 37,08 % $SiO_2$ enthält. Je nach der Zusammensetzung des Mischoxids liegt diese Phase neben $\gamma$-$Al_2O_3$ bzw. neben $SiO_2$ vor. Aus diesem Grunde nimmt die Intensität der für $\gamma$-$Al_2O_3$ charakteristischen Bande (3770 $cm^{-1}$) vom reinen $Al_2O_3$ bis zur Zusammensetzung der Mischphase ab, während die Assoziat-Bande bei 3615 $cm^{-1}$ offenbar auf der $SiO_2$-$Al_2O_3$-Phase mit besonders hoher Intensität auftritt. Auf einer deuterierten Oberfläche tritt diese Bande bei 2670 $cm^{-1}$ auf.

Sofern die Überlegungen über die Banden richtig sind, sollten sich auch die vollständigen Spektren der Mischoxide durch Addition von Anteilen der Spektren der $SiO_2$ $Al_2O_3$-Phase (in guter Näherung SiAl-40) und der reinen Komponenten $\gamma$-$Al_2O_3$ bzw. $SiO_2$ berechnen lassen.

Abb. 16 und 17 zeigen an den besonders kritischen Beispielen von SiAl-10 und SiAl-20, daß diese Überlegung richtig ist.

Im Spektrum des $SiO_2$ und $SiO_2$-$Al_2O_3$ sind auch noch drei Banden im Bereich 2000 - 1600 $cm^{-1}$ zu beobachten, die in Abb. 18 gezeigt sind.

Alle drei breiten Banden - bei 1632, 1865 und 1970 $cm^{-1}$ - nehmen mit steigendem $SiO_2$-Gehalt an Intensität zu und bleiben bei Deuterierung der Proben unbeeinflußt. Die intensivste (1865 $cm^{-1}$) und die als Schulter bei 1970 $cm^{-1}$ auftretende Bande sind als Si-O-Kombinationsschwingungen und die Bande bei 1632 $cm^{-1}$ als Si-O-Oberschwingung zugeordnet worden [92, 95].

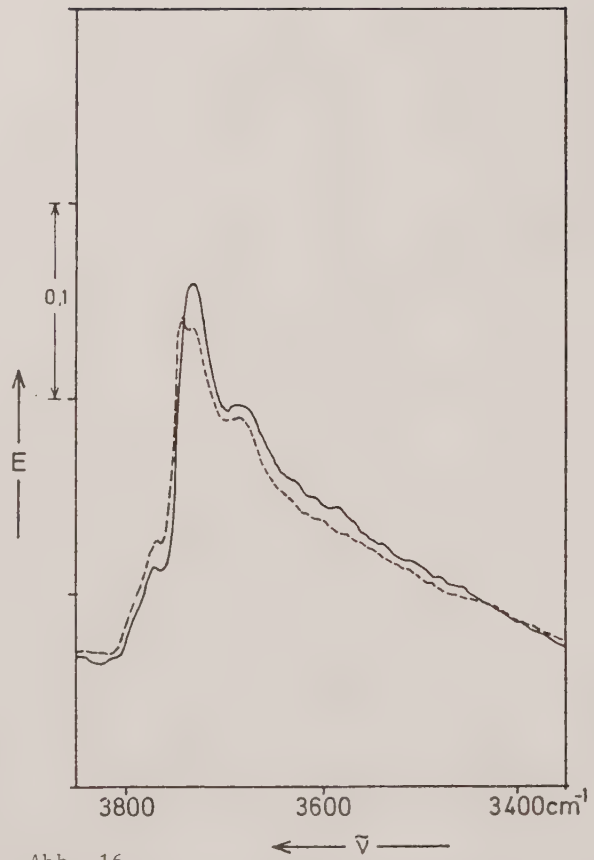



Abb. 16

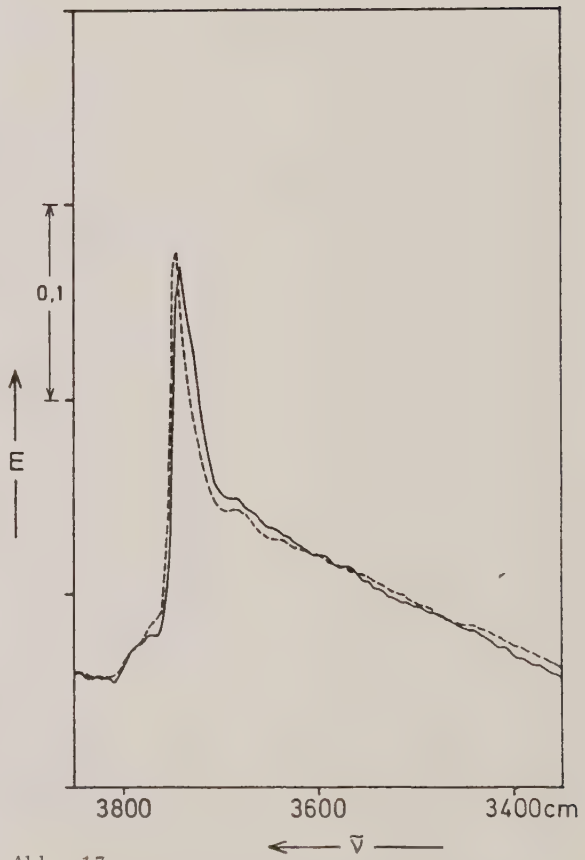



Abb. 17

Gemessene ——— und aus den Spektren der reinen Phasen ($\gamma$-$Al_2O_3$ und SiAl-40) berechnete ------ Spektren von Silizium-Aluminiumoxiden mit 10 (Abb.16) und 20 (Abb.17) Gew. % $SiO_2$ .

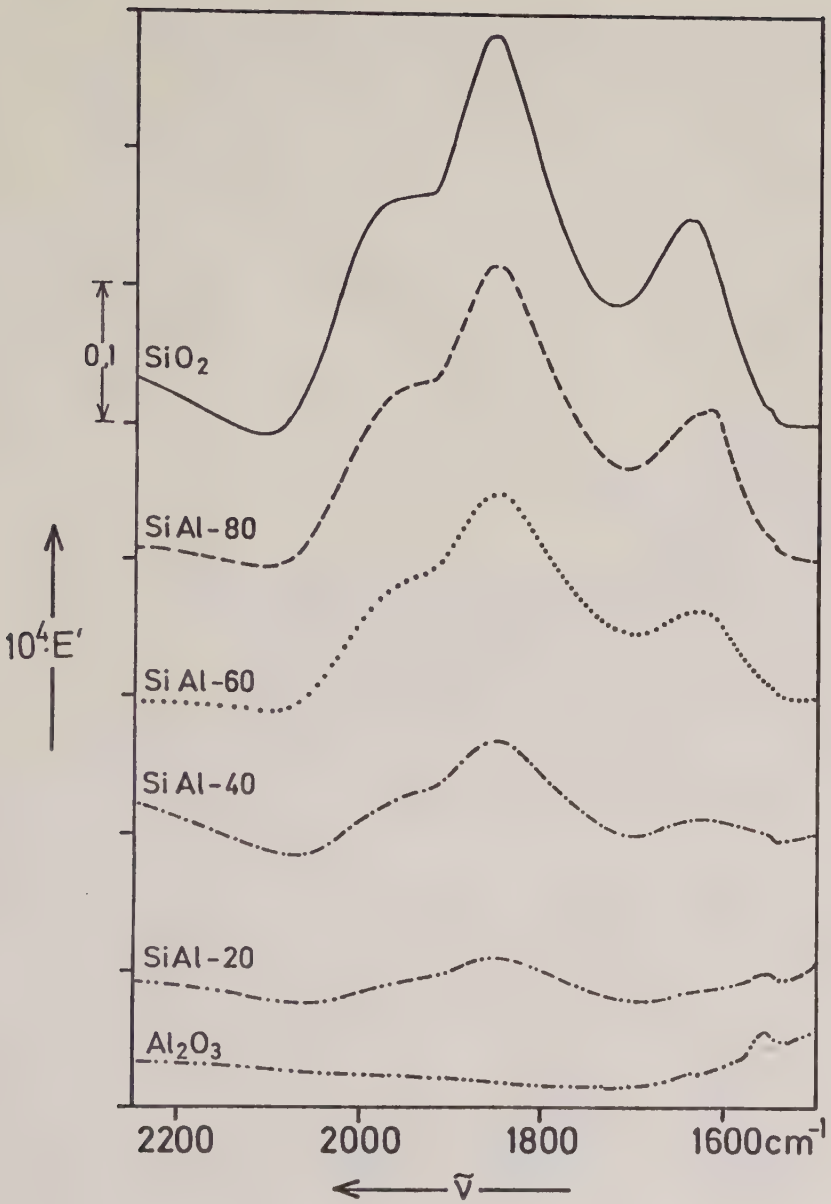



Abb. 18: Banden von Silizium-Aluminiumoxiden im Bereich von 1500 - 2000 $cm^{-1}$

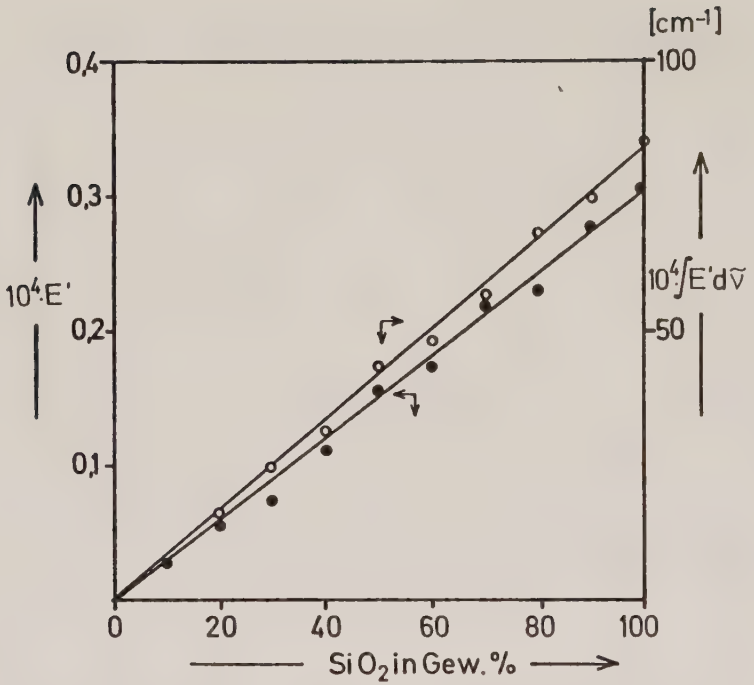



Abb. 19: Maximale Extinktion der Bande bei 1865 $cm^{-1}$ (-•-•-) und integrale Extinktion (-o-o-) der Bandengruppen 1500 - 2200 $cm^{-1}$ in Abhängigkeit vom $SiO_2$-Gehalt

Sowohl die integrale Extinktion ($E'_i$) aller drei Banden als auch die maximale Extinktion (E') der Bande bei 1865 $cm^{-1}$ - wie in Abb. 19 gezeigt - sind proportional zum $SiO_2$-Gehalt. Somit ist auch spektroskopisch eine Bestimmung des $SiO_2$-Gehalts bei gemischten Silizium-Aluminiumoxiden möglich.

In Tab. 7 sind die Lage und die Zuordnung aller beobachteten Banden von gemischten Silizium-Aluminiumoxiden aufgeführt.

Für die gemischten Silizium-Aluminiumoxide ist durch IR-spektroskopische Untersuchungen (z.B. Adsorption von Pyridin) sichergestellt, daß neben LEWIS-Säure-Zentren auch starke BRÖNSTED-Säure-Zentren auf der Oberfläche vorhanden sind [96 - 100] .

| Zuordnung / Oxid | OH-Gruppen $\gamma$-$Al_2O_3$ | Silanol-gruppen | Assoziat-bande | Si-O-Kombi-nations-schwingung | Si-O-Ober-schwingung |
|---|---|---|---|---|---|
| $\gamma$-$Al_2O_3$ | 3684,3727 3770, 3795(sch) | - | - | - | - |
| SiAl-10 | 3684,3727 3770, 3795(sch) | - | 3600 | 1865 | - |
| SiAl-20 | 3684,3770 3795 | 3740 | 3600 | 1970(sch)1865 | 1630 |
| SiAl-30 | 3684(sch) 3770 | 3742 | 3610 | 1970(sch)1865 | 1632 |
| SiAl-40 bis SiAl-90 | - | 3743-45 | 3615 | 1970,1865 | 1632 |
| $SiO_2$ | - | 3745 | 3615(sch) | 1970,1865 | 1635 |

Tab. 7: Lage und Zuordnung der Banden von gemischten Silizium-Aluminiumoxiden

## 5.2. $CO_2$-Adsorption

### 5.2.1. $CO_2$-Adsorption an Aluminiumoxid

Die Wechselwirkung des $CO_2$ mit der Aluminiumoxidoberfläche wurde im Hinblick auf die Vergiftungseigenschaften des $CO_2$ bei vielen katalytischen Reaktionen - und besonders beim H-D-Austausch intensiv erforscht. Speziell wurden auch schon IR-spektroskopische Untersuchungen des Systems $CO_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ in einigen Details durchgeführt [101 - 108]. Die Identifizierung der verschiedenen chemisorbierten Spezies des $CO_2$ blieb aber nicht ohne Widerspruch.

G R E G G und R A M S A Y [103] z.B. finden nach Untersuchungen an $\kappa\text{-}Al_2O_3$ drei Banden, die sie freien (1460 $cm^{-1}$) bzw. zweizähnigen (bidentate), (1652, 1234 $cm^{-1}$), Carbonat-Ionen zuordnen. L I T T L E und A M B E R G [101] behaupten, daß mindestens vier Formen des chemisorbierten $CO_2$ existieren, nämlich brückenförmige (1750 $cm^{-1}$), freie (1500 $cm^{-1}$) und einzähnige (unidentate) (1235 $cm^{-1}$) Carbonat-Ionen sowie eine Hydrogencarbonat-Form (1635 $cm^{-1}$). Andere Autoren finden dagegen nach Untersuchungen an $\gamma$- [102, 104] und $\eta\text{-}Al_2O_3$ [107, 108] hauptsächlich Hydrogencarbonatformen mit Banden im Bereich von 1600 - 1230 $cm^{-1}$ und verschiedene Carbonat-Spezies mit Banden im Bereich 1850 - 1740 $cm^{-1}$ sowie 1180 - 1200 $cm^{-1}$. P A R K Y N S [105] behauptet, daß ein Teil der Unterschiede der beobachteten Spektren auf den Dehydratisierungsgrad des Oxids zurückzuführen ist.

Die Wirksamkeit des $CO_2$ als Vergiftungsmittel für H-D-Austauschreaktionen wurde während der Messungen der vorliegenden Arbeit bestätigt, wie in den entsprechenden Kapiteln ausführlich berichtet wird. Aus diesem Anlaß wurde die $CO_2$-Adsorption an den verwendeten Katalysatoren unter gleichen Meßbedingungen (Meßtemperatur 250 - 350° C bei verschiedenen

Partialdrucken) - wie sie bei den kinetischen Messungen verwendet wurden - detailliert untersucht, da alle genannten Infrarotmessungen über die $CO_2$-Adsorption hauptsächlich bei Raumtemperatur durchgeführt worden sind.

Diese eigenen spektroskopischen Messungen zeigten, daß bei den genannten höheren Meßtemperaturen neben physisorbiertem $CO_2$ verschiedene Formen von chemisorbiertem $CO_2$ vorliegen. Abb. 20 zeigt die Spektren einer bei 530° C dehydratisierten $\gamma$-$Al_2O_3$-Typ C Probe von 8,54 mg/cm$^2$ vor und nach $CO_2$-Adsorption bei 325° C. Die entsprechenden Spektren einer deuterierten Probe zeigt Abb. 21. Nach $CO_2$-Adsorption sind Banden im Bereich 3620 - 3600, 2600 - 2300 und 1900 - 1100 cm$^{-1}$ zu beobachten, deren Lage und mögliche Zuordnung in Tab. 9 zusammengestellt sind.

Bei der Identifizierung der verschiedenen adsorbierten Spezies ergibt sich folgendes Bild:

a) Physisorbiertes $CO_2$ - die verhältnismäßig kleine Verschiebung der Bande gegenüber dem Gasspektrum deutet eine schwache Wechselwirkung an - ist nur bei Vorhandensein von $CO_2$ im Gasraum zu beobachten. Die Wellenzahl der asymmetrischen Valenzschwingung des $CO_2$ bei 2382 cm$^{-1}$ ist gegenüber der des Gaszustandes um 24 cm$^{-1}$ erhöht [102]. Diese schwache Bande ist bei großem $CO_2$-Partialdruck von den Banden des gasförmigen $CO_2$ überlagert und nur noch als Schulter bei 2380 cm$^{-1}$ zu erkennen (Abb. 20, 21). Diese physisorbierte Form des $CO_2$ hatte keinen Einfluß auf die H-D-Austauschreaktionen und wurde deshalb nicht weiter untersucht.

b) Banden des in verschiedenen Formen chemisorbierten $CO_2$ treten hauptsächlich im Bereich 1900 - 1100 cm$^{-1}$ auf, wobei zusätzlich eine Bande im Bereich der OH- bzw. OD-Valenzschwingungen zu beobachten ist.

$CO_2$ wird allgemein in zwei Formen auf Aluminiumoxid chemisorbiert. Durch Reaktion mit Oberflächen-Hydroxylgruppen

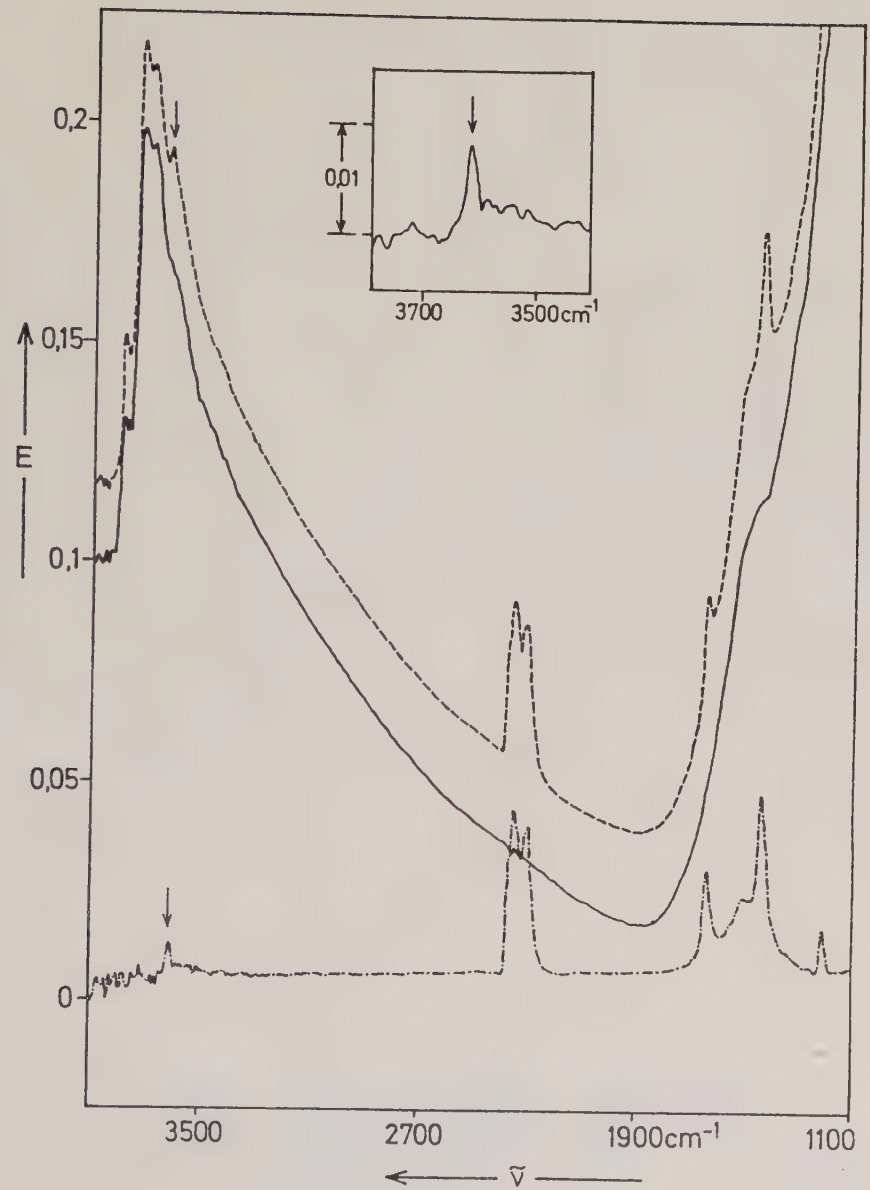



Abb. 20: $CO_2$-Adsorption auf $\gamma$-$Al_2O_3$ Typ C bei 325° C
——— reines Oxid, ----- mit $CO_2$ ($p_{CO_2}$ = 38 Torr)
------- Differenzspektrum

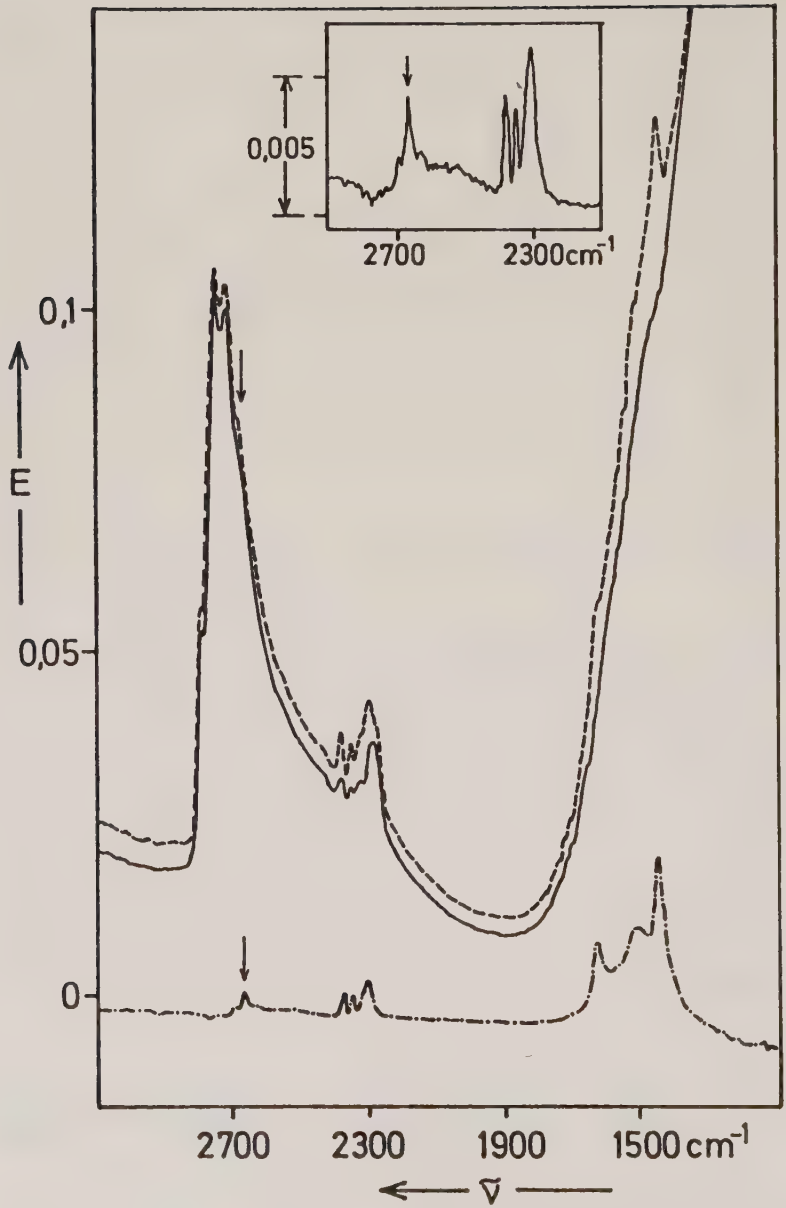



Abb. 21: $CO_2$-Adsorption auf deuteriertem $\gamma$-$Al_2O_3$-Typ C bei 325° C

—— reines Oxid, ---- mit $CO_2$($P_{CO_2}$=4,8 Torr)

-·-·-·- Differenzspektrum

| IR-Banden [$cm^{-1}$] | | $\Delta\tilde{\nu}$ | Zuordnung der Banden |
|---|---|---|---|
| $Al_2O_3$ mit $CO_2$ | $Al_2O_3$-d mit $CO_2$ | | |
| 3612 | 2664 | 948 | $\nu_{OH}$ ($HCO_3^-$) |
| 2382 | 2382 | - | phys. $CO_2$ |
| 1760 * | 1760 * | - | asym. $\nu_{CO}$ (brückenförmig oder organic $CO_3^-$) |
| 1647 | 1637 | 10 | } asym. $\nu_{CO}$ ($HCO_3^-$) |
| 1637 * | 1610 * | 27 | |
| 1560-90▲ | 1560-90▲ | - | asym. $\nu_{CO}$ (zweizähnig $CO_3^-$) |
| 1515-20 | 1515-20 | - | asym. $\nu_{CO}$ (einzähnig $CO_3^-$) |
| 1480 * | 1480 * | - | } sym. $\nu_{CO}$ ($HCO_3^-$) |
| 1455 | 1455 | - | |
| 1445-60▲ | 1445-60▲ | - | asym. $\nu_{CO}$ (freies $CO_3^-$) |
| 1370-1280 | 1370-1280 | - | } sym. $\nu_{CO}$ (einzähnig oder zweizähnig $CO_3^-$) |
| 1233 | <1000 + | ? | $\delta_{OH}$ ($HCO_3^-$) |
| 1180 * | 1180 * | - | sym. $\nu_{CO}$ (brückenförmig oder organic $CO_3^-$) |

Tab. 9: Lage und Zuordnung der Banden des adsorbierten $CO_2$ auf Aluminiumoxid.

* bei höheren Meßtemperaturen unbeständig

▲ nach Desorption der Hydrogencarbonatform beobachtbar

\+ nicht beobachtbar, da $Al_2O_3$ im Erwartungsbereich selbst stark absorbiert

bildet sich die Hydrogencarbonatstruktur. Daneben bildet $CO_2$ mit Aluminium- und Oxid-Ionen verschiedene Carbonatstrukturen.

Banden der Hydrogencarbonatstruktur:

Als Schlüssel-Bande für die Identifizierung des Hydrogencarbonats ist die Bande bei 3612 $cm^{-1}$ (Abb. 20) anzusehen, die - wie Abb. 21 zeigt - bei deuterierten Proben nach 2664 $cm^{-1}$ verschoben ist. Diese Bande ist der Valenzschwingung der OH-Gruppe des Hydrogencarbonats zuzuordnen [102,104] und zeigt einen für solche Banden charakteristischen Isotopieeffekt von 0,738.

Zu dem adsorbierten Hydrogencarbonat gehören auch die Banden bei 1637, 1480 und 1233 $cm^{-1}$. Diese Zuordnung ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen anderer Autoren [102, 104, 107]. Unter den Meßbedingungen der vorliegenden Arbeit ( $\theta > 250^{o}$ C) wurden zwei Hydrogencarbonatformen beobachtet. Die eine Form (Hydrogencarbonat A) wird zunächst gebildet, ist aber thermisch instabil und wandelt sich in die Form B um. In Abb. 22 A ist diese Umwandlung an normalem $\gamma$-$Al_2O_3$-Typ C (Pille 7,8 $mg/cm^2$, Ausheiztemperatur 530° C, Meßtemperatur 275° C) dargestellt. Abb. 22 B zeigt das Verhalten einer deuterierten Pille. Der $CO_2$-Partialdruck betrug jeweils 2 Torr. Wie aus den Spektren hervorgeht, entstehen sofort nach $CO_2$-Zugabe die Banden bei 1637, 1480 und 1233 $cm^{-1}$ des Hydrogencarbonats A, die nach kurzer Zeit ihre maximale Intensität erreicht haben. Danach nehmen die Intensitäten der Banden bei 1637 und 1480 $cm^{-1}$ langsam ab, und parallel entstehen neue Banden bei 1647 und 1455 $cm^{-1}$ (Spektren b-d). Gleichzeitig treten deutlicher die Banden bei 1520 und 1560 $cm^{-1}$ auf, die am Anfang nur als Schulter zu erkennen waren. Eine breite Bande bei 1760 $cm^{-1}$ und eine als Schulter erkennbare schwache Bande bei ~ 1180 $cm^{-1}$ sind auch zeitlich abhängig, und ihre Intensitäten nehmen mit der Zeit ab. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes bleiben die scharfen Banden bei 1647, 1455 und 1233 $cm^{-1}$ und die breiten Banden bei 1520 und 1560 $cm^{-1}$ bestehen. Schwache Banden

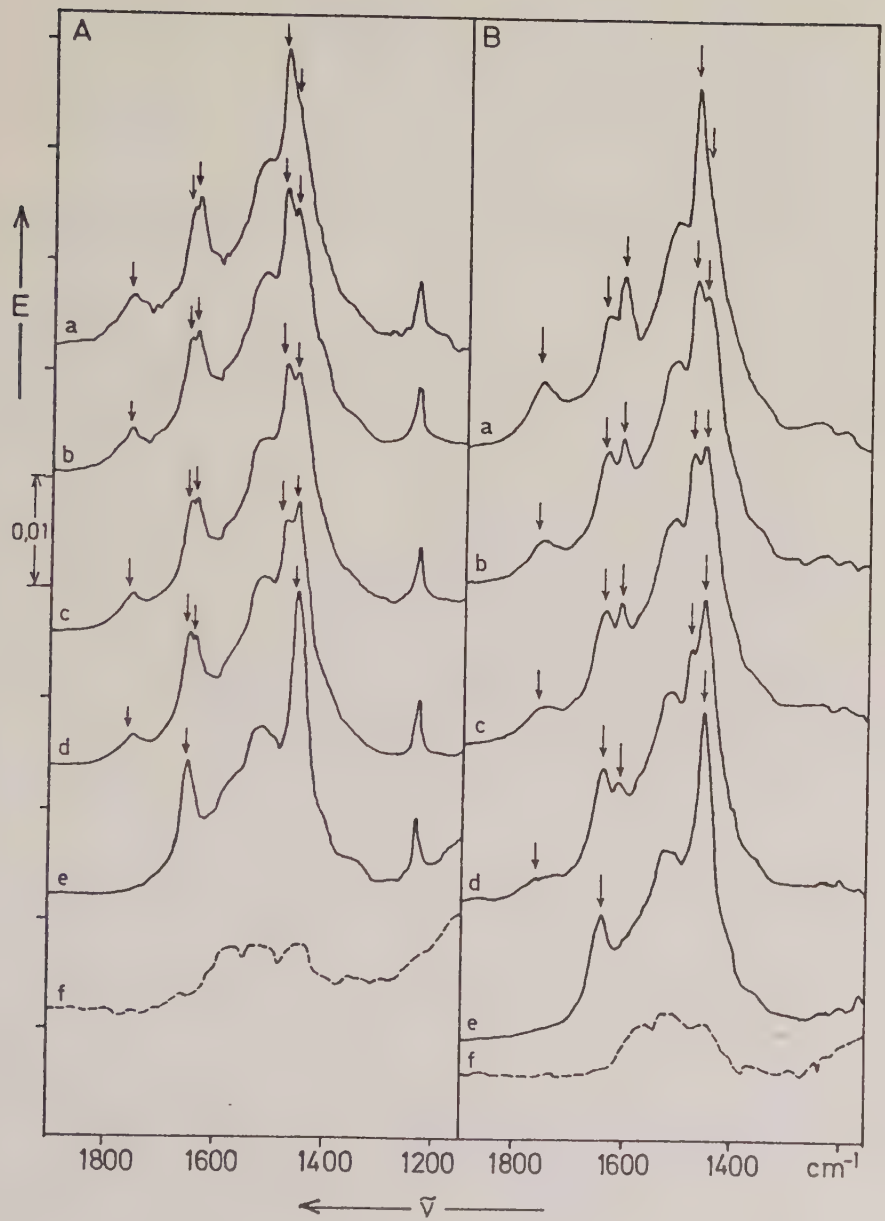



Abb. 22: Zeitliche Abhängigkeit der Hydrogencarbonatstruktur des chemisorbierten $CO_2$ auf $\gamma$-$Al_2O_3$ (A) bzw. $\gamma$-$Al_2O_3$-d (B) bei 275° C; ——— mit $CO_2$ ($p_{CO_2}$ = 2 Torr), ----- nach Spülen mit Helium

sind bei 1370 - 1260 $cm^{-1}$ nur als Schulter zu erkennen (Spektrum e). Nach Abspülen mit Helium verschwinden die Banden des Hydrogencarbonats schneller, und es bleiben drei Hauptbanden bei 1445, 1515 und 1565 $cm^{-1}$, die deutlich langsamer durch Desorption verschwinden (Spektrum f).

Die Zuordnung der Banden bei 1637, 1480 bzw. 1647, 1455 und 1233 $cm^{-1}$ zu Hydrogencarbonatspezies kann durch folgende Beobachtungen begründet werden:

Die Bande bei 1637 $cm^{-1}$ des Hydrogencarbonats A und die entsprechende Bande bei 1647 $cm^{-1}$ des Hydrogencarbonats B zeigen nach Deuterierung der Probe eine Verschiebung von 27 bzw. 10 $cm^{-1}$ und treten bei 1610 bzw. 1637 $cm^{-1}$ auf (Abb. 22B). Diese Verschiebung zeigt deutlich die Zugehörigkeit dieser Banden zu Hydrogencarbonatspezies. Sie sind asymmetrischen $\nu_{CO}$-Schwingungen der $HCO_3^-$-Spezies zuzuordnen [102, 104]. Die Bande bei 1480 bzw. 1455 $cm^{-1}$ verhält sich bei Adsorption-Desorption-Cyclen wie die Banden bei 1637 und 1233 $cm^{-1}$ und kann der symmetrischen $\nu_{CO}$-Schwingung des $HCO_3^-$ zugeordnet werden. Diese Bande zeigt aber keine Verschiebung der Bandenlage bei deuterierten Proben: Das steht in Übereinstimmung mit [104], wonach sich nur die asymmetrische - und nicht die symmetrische - $\nu_{CO}$-Schwingung des $DCO_3^-$ im Vergleich zu den entsprechenden Schwingungen des $HCO_3^-$ verschiebt.

Da die Bande bei 1233 $cm^{-1}$ nach dem Deuterieren nicht mehr zu beobachten ist - weil sie offenbar im Wellenzahlbereich $<$ ca. 1100 $cm^{-1}$ liegt, wo $Al_2O_3$ undurchlässig ist - muß sie einen erheblichen Isotopieeffekt besitzen ($<$ ca. 0.89), so daß sie der OH-Deformationsschwingung zugeordnet werden muß.

Die Zugehörigkeit dieser Banden zu einer Spezies zeigt auch die Abb. 23, in der die Intensitäten der Banden bei 1455 und 1233 $cm^{-1}$ bei verschiedenem $CO_2$-Partialdruck gegen die Intensität der Bande bei 1647 $cm^{-1}$ aufgetragen sind. Falls

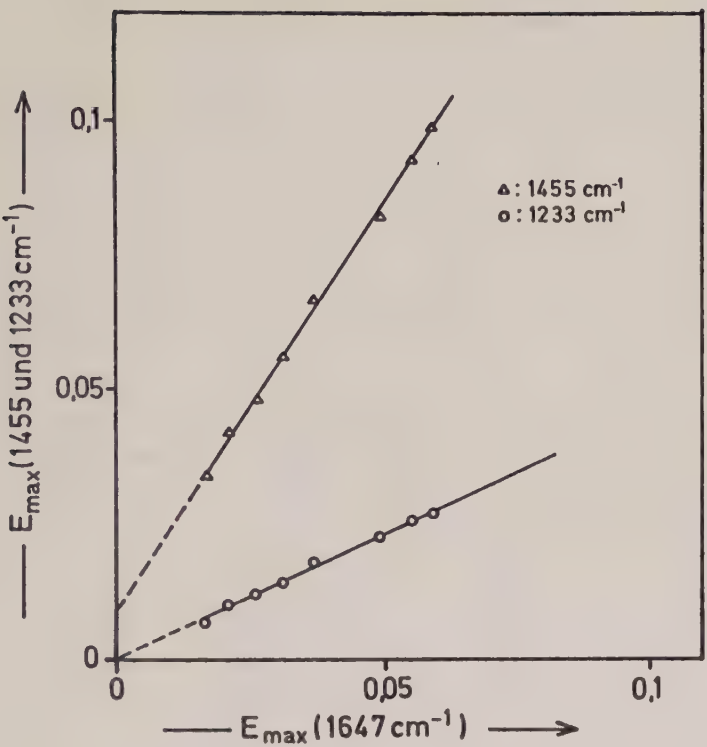


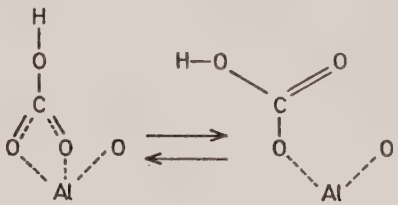

Abb. 23: Intensitätsverhältnisse der Hydrogencarbonatbanden des auf $\gamma$-$Al_2O_3$ Typ C chemisorbierten $CO_2$.

die Banden durch das gleiche Adsorbat verursacht werden, sollten sich Geraden ergeben, was tatsächlich der Fall ist. Für die Bande bei 1455 $cm^{-1}$ ergibt sich schon bei geringsten Partialdrucken eine merkliche Extinktion, die auf die Überlagerung der Bande durch die Bande einer sehr fest adsorbierten Spezies hindeutet, die in konstanter Menge vorliegt.

Im Hinblick auf die zwei Hydrogencarbonatformen wurde folgendes beobachtet:

Die Bande bei 1647 $cm^{-1}$ der asymmetrischen $\nu_{CO}$-Schwingung des Hydrogencarbonats B ist im Vergleich zu der entsprechenden Bande des Typs A zu höheren Wellenzahlen ($\sim$10 $cm^{-1}$) verschoben, wogegen aber eine größere Verschiebung ($\sim$35 $cm^{-1}$) zu niedrigen Wellenzahlen der symmetrischen $\nu_{CO}$-Schwingung beobachtet wird. Die Unterschiede zwischen den Spektren der Hydrogencarbonatspezies A und B sind bei der deuterierten Probe größer als bei der nicht deuterierten (Abb. 22 B).

Zur Deutung der beiden Hydrogencarbonatspezies bietet sich eine einzähnige, Typ I, und eine zweizähnige, Typ II, an. Welche dieser beiden Spezies stabiler ist, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen.




Typ I Typ II

Hydrogencarbonat A ist bei niedrigen Meßtemperaturen weitgehend stabil; die Umwandlungsreaktion besitzt offenbar eine erhebliche Aktivierungsenergie. Die Bildung beider Hydrogencarbonatspezies ist ähnlich bei beiden Aluminiumoxid-Modifikationen. Abb. 24 zeigt die Spektren einer $\eta$-$Al_2O_3$-Probe von 8,76 $mg/cm^2$, ausgeheizt bei 530° C, nach Zugabe von $CO_2$ bei 280° C. Wie aus den Spektren hervorgeht, bildet sich erst Hydrogencarbonat A, wobei auch kaum Banden von Carbonatstrukturen auftreten, außer einer, die als Schulter bei

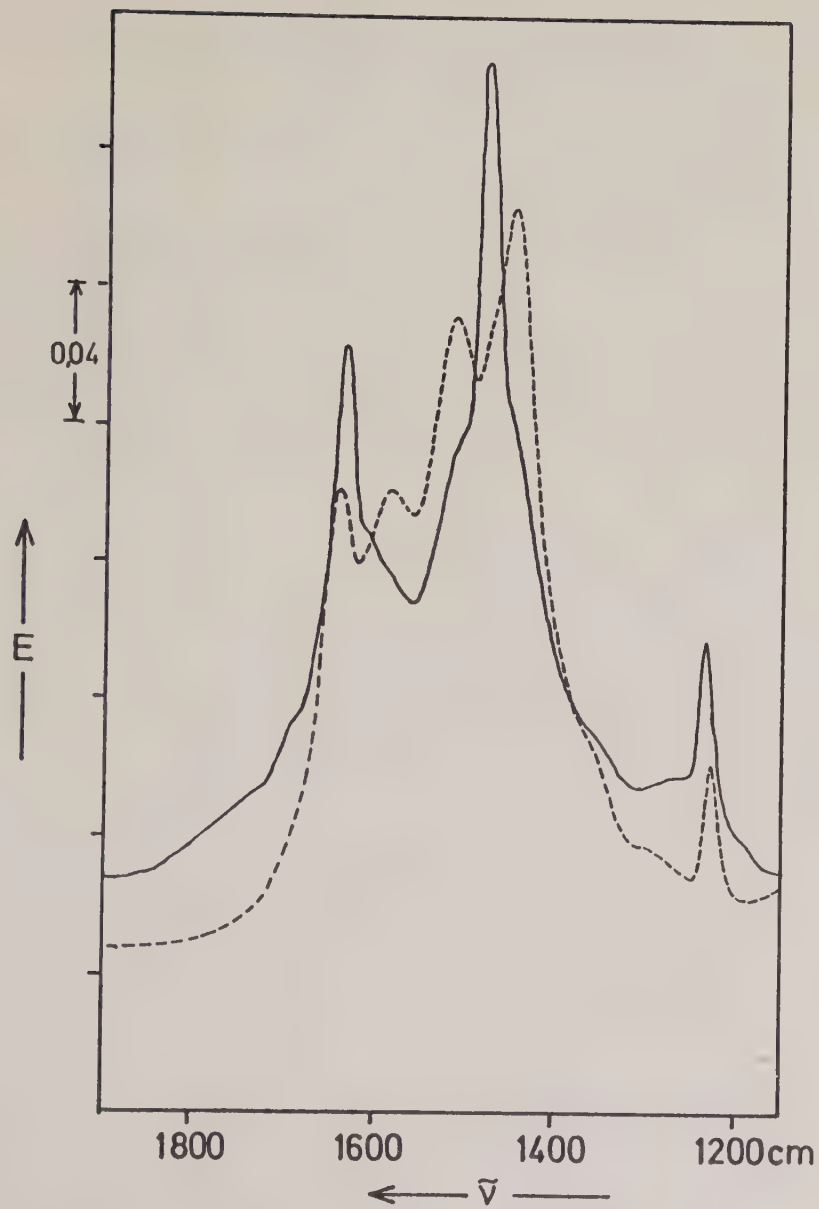



Abb. 24: $CO_2$-Adsorption auf $\eta$-$Al_2O_3$ bei 280° C
——— sofort und ---- 54 min nach Zugabe von $CO_2$ ($P_{CO_2}$ = 95 Torr)

1520 $cm^{-1}$ zu erkennen ist. Im Gleichgewichtszustand sind die Banden des Hydrogencarbonats B bevorzugt und durch Carbonatbanden bei 1585 und 1520 $cm^{-1}$ überlagert.

Schließlich wurde im Hinblick auf die Bildung des Hydrogencarbonats A folgendes beobachtet:

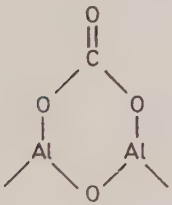
Wenn nach Abspülen mit Helium die Hydrogencarbonatstruktur desorbiert wird und nur Carbonatspezies vorhanden sind, bildet sich nach erneuter $CO_2$-Zugabe sofort Hydrogencarbonat B und nicht A. Erst nach Ausheizen bei 530° C wird Hydrogencarbonat A, nach $CO_2$-Zugabe, wieder gebildet. Die Umwandlung der Hydrogencarbonatspezies A und B ist danach mit bleibenden Veränderungen der Oberflächenstrukturen verknüpft.

Banden der Carbonatstruktur:

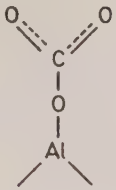
Wie aus den Spektren in Abb. 22 A und B hervorgeht, bleiben nach Abspülen mit Helium Banden zurück, die offensichtlich zu Spezies gehören, die fester an der Oberfläche gebunden sind. Diese drei breiten Banden bei 1565, 1515, 1445 $cm^{-1}$ (1588, 1520, 1460 $cm^{-1}$ bei $\eta$-$Al_2O_3$) werden durch Deuterierung der Proben nicht beeinflußt und gehören also nicht zu Hydrogencarbonatspezies, sondern zu verschiedenen Carbonatstrukturen, die besonders bei höheren Meßtemperaturen durch $CO_2$-Adsorption gebildet werden [108]. F I N K [102] hat spektroskopisch solche chemisorbierten Spezies beobachtet, und R O S Y N E K [106] behauptet aufgrund thermogravimetrischer Messungen über die $CO_2$-Adsorption, daß bei höheren Temperaturen ( >150° C) Carbonatstrukturen des chemisorbierten $CO_2$ vorherrschend sind.

Bei den vorliegenden Messungen wurden verschiedene Banden von Carbonatstrukturen beobachtet, wobei eine genaue Identifizierung dieser Banden wegen der unstrukturierten Form und der Überlagerung durch Hydrogencarbonat-Banden schwer ist. Ein Vergleich der Lage dieser Banden mit Literaturwerten von Adsorptionsbanden verschiedener Carbonationen führt zu den folgenden möglichen Zuordnungen:

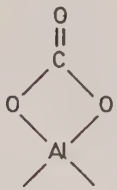
Die Banden bei 1760 und ~1180 $cm^{-1}$ gehören zu einer - bei höheren Temperaturen - instabilen Carbonatform. Nach [102] könnte diese Carbonatform brückenförmig (I) sein. Von den anderen Banden im Bereich 1600 - 1200 $cm^{-1}$ ist die Bande bei 1520 $cm^{-1}$ deutlicher ausgeprägt. Diese Bande kann zusammen mit der als Schulter erkennbaren Bande bei 1365 $cm^{-1}$ zu einer einzähnigen (unidentate) Carbonatstruktur (II) gehören und die asymmetrische bzw. symmetrische $\nu_{CO}$-Schwingung darstellen. Nach [109] besitzt die einzähnige Carbonatstruktur IR-aktive Banden bei 1470 - 1530 ($\nu_{as}$) und bei 1300 - 1370 $cm^{-1}$ ($\nu_s$). Banden, die einer einzähnigen Carbonatstruktur zugeordnet sind, hat auch P E R K Y N S [105] bei 1530 und 1350 $cm^{-1}$ an einer hoch ausgeheizten (~ 800° C) Aluminiumoxid-Probe beobachtet.



(I)



(II)



(III)

Auf die Bildung einer zweizähnigen (bidentate) Carbonatform (III) deutet die breite Bande bei 1590 - 1560 $cm^{-1}$ hin, die nach Desorption des Hydrogencarbonats deutlich zu erkennen ist und der asymmetrischen $\nu_{CO}$-Schwingung zuzuordnen sein könnte. Diese Bande ist beim $\eta$-$Al_2O_3$ intensiver, bei dem auch eine schwache breite Bande bei 1350 - 1300 $cm^{-1}$ zu erkennen ist, die zur symmetrischen $\nu_{CO}$-Schwingung gehören kann. Banden zweizähniger Carbonationen sind nach [109] bei 1630 - 1590 $cm^{-1}$ und 1270 - 1260 $cm^{-1}$ sowie nach [110] bei 1590 und 1320 $cm^{-1}$ zu beobachten. Ein- und zweizähnige Carbonationen sollten sich an solchen Oberflächenstellen bilden, an denen exponierte

Sauerstoffionen vorhanden sind. Schließlich könnte die Bande bei 1445 $cm^{-1}$, die von der scharfen Bande des Hydrogencarbonats überlagert ist, einem freien Carbonat-Ion zugeordnet werden, das nach Reaktion von $CO_2$ mit einem Oberflächen-Sauerstoff-Ion gebildet wird [106]. Die Überlagerung zweier Banden bei 1455 $cm^{-1}$ erklärt auch die Beobachtung von H I G H T O W E R [111], wonach die Intensität dieser Bande eine andere Abhängigkeit vom $CO_2$-Partialdruck zeigt als die der anderen, von ihm ebenfalls Hydrogencarbonatspezies zugeordneten Banden.

Die unterschiedliche Intensitätsabnahme der drei Carbonatbanden bei Desorption (Spülen mit reinem Helium) deutet auch auf die Zugehörigkeit zu verschiedenen Carbonatspezies hin. Die Desorptionsgeschwindigkeit nimmt mit der Wellenlänge der Banden zu. Am Beispiel des $\eta$-$Al_2O_3$ wurden für die drei Carbonatbanden folgende Desorptions-Geschwindigkeitskonstanten bei 280° C beobachtet:

$k_{1585} = 3{,}36 \cdot 10^{-4}$ $sec^{-1}$, $k_{1520} = 4{,}50 \cdot 10^{-4}$ $sec^{-1}$ und

$k_{1460} = 5{,}74 \cdot 10^{-4}$ $sec^{-1}$.

Bei $\gamma$-$Al_2O_3$ zeigt die Desorption dieser Banden das gleiche Verhalten. Eine quantitative Auswertung war jedoch wegen der geringeren Intensitäten nicht möglich. Unabhängig aber von der möglichen Struktur, sind alle Carbonatspezies im Vergleich zum Hydrogencarbonat wesentlich fester an der Oberfläche gebunden, wie bei der Untersuchung der Desorptionskinetik zu erkennen ist. Das Desorptionsverhalten der Carbonat- und Hydrogencarbonatspezies wird am Beispiel der Bande bei 1455 $cm^{-1}$ gezeigt, wo - wie schon erwähnt - Carbonat- und Hydrogencarbonat-Banden überlagert sind.

In Abb. 25 ist die zeitliche Abnahme der maximalen Extinktion der Bande bei 1455 und 1647 $cm^{-1}$ beim Spülen mit Helium bei 275° C gezeigt. Der Kurvenverlauf läßt sich deuten als Überlagerung der Hydrogencarbonat- und Carbonat-

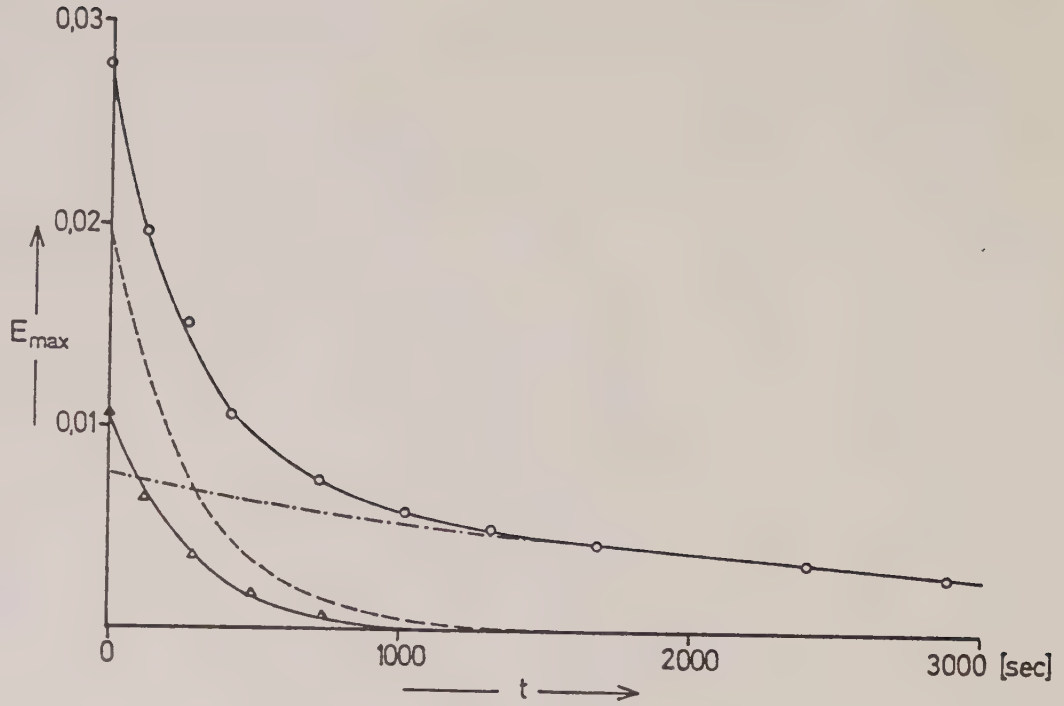



Abb. 25: Die zeitliche Abnahme der maximalen Extinktion der Banden bei 1647 und 1455 $cm^{-1}$ des chemisorbierten $CO_2$ auf $\gamma$-$Al_2O_3$ bei 275° C
o Bande bei 1455 $cm^{-1}$ ----- schnelle, ------- langsame Abnahmephase
Δ Bande bei 1647 $cm^{-1}$

Desorption, die beide Reaktionen erster Ordnung sein sollten. Durch nicht lineare Ausgleichsrechnungen wurden die Ausgangsextinktionen und die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Teilreaktionen ermittelt. Die Desorptionskonstante des Hydrogencarbonats ($3{,}63 \cdot 10^{-3}$ $sec^{-1}$) ist etwa zehnfach höher als die des Carbonats ($3{,}34 \cdot 10^{-4}$ $sec^{-1}$). Die Desorptionsgeschwindigkeit des Hydrogencarbonat-Anteils stimmt gut mit derjenigen überein, die für die praktisch nicht überlagerte Hydrogencarbonatbande bei 1647 $cm^{-1}$ charakteristisch ist.

Verschieden hergestellte $\gamma$-Aluminiumoxide zeigten gleiches Adsorptionsverhalten für $CO_2$. Von den beiden Aluminiumoxid-Modifikationen ($\gamma$- und $\eta$) werden offensichtlich unterschiedliche Mengen von $CO_2$ adsorbiert. In Abb. 26 sind die Spektren einer $\gamma$-$Al_2O_3$- und einer $\eta$-$Al_2O_3$-Probe gezeigt, die unter gleichen Bedingungen aufgenommen wurden. Um quantitative Aussagen machen zu können, wurde der Ausdruck E' der Extinktion verwendet (4.5.). Die Lage der Hydrogencarbonatbanden ist bei beiden Modifikationen identisch. Die Banden der Carbonatspezies sind beim $\eta$-$Al_2O_3$ leicht kurzwellig verschoben (1585 und 1520 $cm^{-1}$) und sind deutlich intensiver, wobei auch Banden bei 1365 - 1300 $cm^{-1}$ als Schulter deutlich zu erkennen sind. Nach Desorption des Hydrogencarbonats bleibt die integrale Extinktion, bezogen auf die Oberfläche des $\eta$-$Al_2O_3$, etwa um einen Faktor zwei höher. Das deutet auf das Vorhandensein etwa der doppelten Zahl von Carbonat-Adsorptions-Zentren auf $\eta$-$Al_2O_3$ hin. Diese Annahme ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen von D E L L A G A T T A [112] bei der CO-Adsorption auf $\gamma$- und $\eta$-$Al_2O_3$, wobei die Zentrenzahl der fest gebundenen Spezies des CO auf $\eta$-$Al_2O_3$ etwa um einen Faktor drei größer als beim $\gamma$-$Al_2O_3$ ist.

Von halogenierten Aluminiumoxiden wird weniger $CO_2$ adsorbiert. Bei schwach fluorierten Proben z.B. bilden sich sowohl wesentlich weniger Hydrogencarbonat- als auch Carbonatspezies.

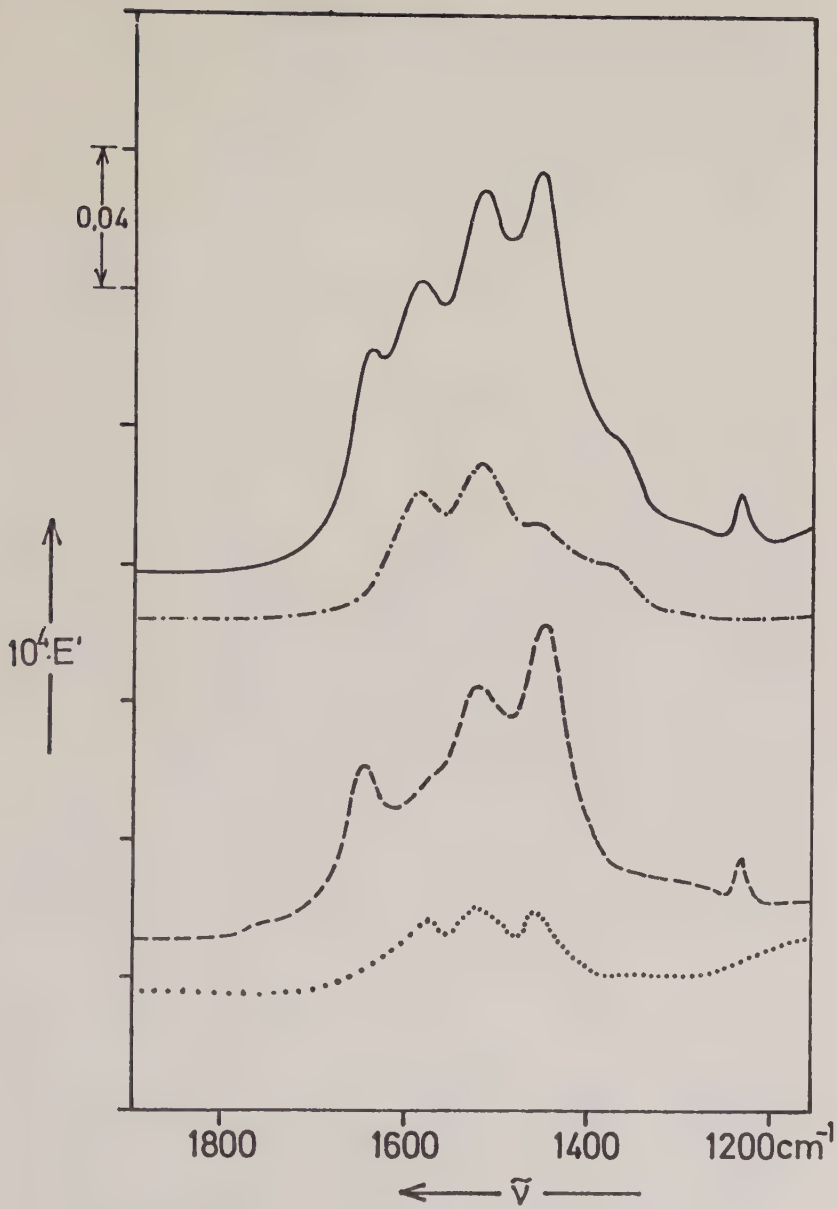



Abb. 26: $CO_2$-Adsorption auf —— $\eta$-$Al_2O_3$ und
---- $\gamma$-$Al_2O_3$ bei 280° C ($P_{CO_2}$ = 9,5 Torr)
-·-·- $\eta$-$Al_2O_3$, ····· $\gamma$-$Al_2O_3$ nach Spülen
mit Helium

Bei stark fluorierten Proben treten keine Banden von chemisorbiertem $CO_2$ auf. P E R I [113] vermutet, daß die Adsorptions-Zentren, die bei reinem Aluminiumoxid aktiv sind, mit Fluor-Ionen reagieren, wobei auch Hydroxylgruppen entfernt werden. Die Physisorption von $CO_2$ wird - wie auch von P E R I [113] beobachtet - durch Fluorieren nicht beeinflußt.

### 5.2.2. Emissions-Spektren des chemisorbierten $CO_2$ auf $\gamma$-$Al_2O_3$

Im Verlauf der Arbeit konnte auch die Möglichkeit zur Aufnahme von Emissionsspektren mit dem Fourier-Transform-IR-Spektralphotometer demonstriert werden. Um Emissionsspektren aufzunehmen, wird statt der IR-Quelle die emittierende Probe vor das Interferometer gesetzt (4.2.). Emissionsspektren wurden während eines $CO_2$-Adsorptionsversuchs aufgenommen. Abb. 27 zeigt das Emissionsspektrum einer $\gamma$-$Al_2O_3$-Probe von 10,95 mg/cm$^2$ nach $CO_2$-Adsorption bei 300° C. Dabei wurde auch das Transmissionsspektrum der gleichen Probe zum Vergleich herangezogen. Von der emittierenden Probe wurden zwei Spektren - vor und nach $CO_2$-Zugabe - aufgenommen, wobei die erste Aufnahme als Vergleichsspektrum diente. Wie aus den Spektren der Abb. 27 hervorgeht, ist die Qualität des Emissions-Spektrums mit der des Transmissions-Spektrums vergleichbar, wobei bei der Emissions-Aufnahme eine bessere Auflösung der Bande bei 1580 cm$^{-1}$ zu erkennen ist.

Von einer bei 300° C emittierenden Probe konnten auch Banden der OD-Valenzschwingung beobachtet werden. Um die Banden der OH-Valenzschwingung aufnehmen zu können, müßte die Pille höher erhitzt werden, was unter den Meßbedingungen der vorliegenden Arbeit nicht möglich war. Die späteren Untersuchungen wurden nur an Transmissionsspektren durchgeführt, da die Emissionsspektren zwei Nachteile besitzen:

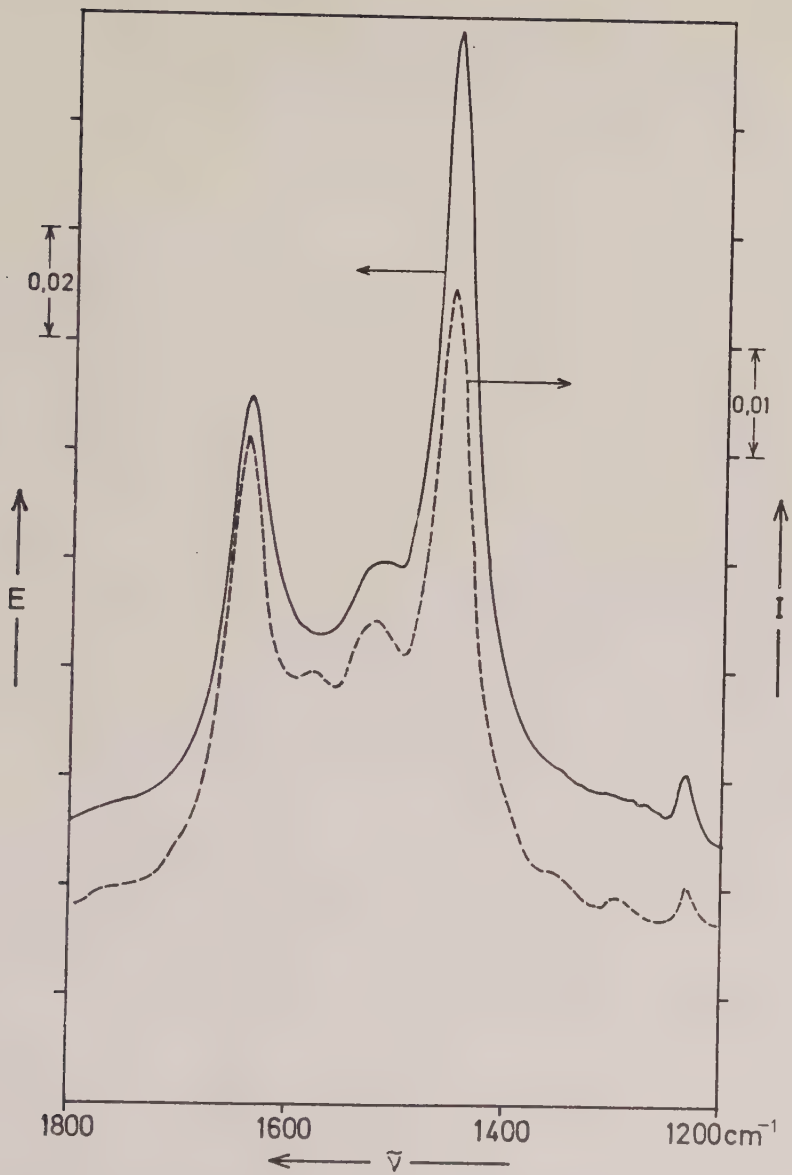



Abb. 27: $CO_2$-Adsorption auf $\gamma$-$Al_2O_3$ Typ C
——— Transmissionsspektrum
----- Emissionsspektrum

1. Geringe Intensität im kurzwelligen Bereich
2. Abhängigkeit des Meßsignals von der Probentemperatur, so daß Temperaturabhängigkeiten der adsorbierten Mengen nicht unabhängig gemessen werden können.

### 5.2.3. Bestimmung der Zentrenzahlen für die $CO_2$-Adsorption

Es sollte nun versucht werden, durch Vergleich von spektroskopischen und thermogravimetrischen Daten die Zentrenzahlen für die $CO_2$-Adsorption auf Aluminiumoxid zu bestimmen, da sich - wie schon erwähnt - durch $CO_2$ die Zentren vergiften lassen, von denen der H-D-Austausch katalysiert wird.

Es wurde deshalb die Partialdruckabhängigkeit von Spektren des adsorbierten $CO_2$ untersucht. In Abb. 28 sind die Spektren des Adsorbats bei verschiedenen Partialdrucken von $CO_2$ in Helium bei 325° C dargestellt. Das Oxid war vorher bei 350° C ausgeheizt worden, um einen Vergleich mit thermogravimetrischen Messungen zu ermöglichen, die unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, und aus denen eine Adsorptionsisotherme ermittelt wurde (Abb. 29).

Aus den IR-Spektren wurden "Extinktionsisothermen" (Abb. 30) berechnet, in denen der Ausdruck E' (4.5.) für die Banden A(1647 $cm^{-1}$), B(1515 $cm^{-1}$), C(1455 $cm^{-1}$) und D(1233 $cm^{-1}$) gegen den $CO_2$-Partialdruck aufgetragen ist. Würde ein einheitliches Adsorbat gebildet, so könnte man dessen "Extinktionskoeffizienten"

$$\varepsilon_{\nabla} = \frac{E'_{\nabla}}{f_{ad}}$$

($f_{ad}$: adsorbierte Menge in $mol/m^2$) direkt berechnen. Da bei der $CO_2$-Adsorption (neben einer erst bei höheren Partial-

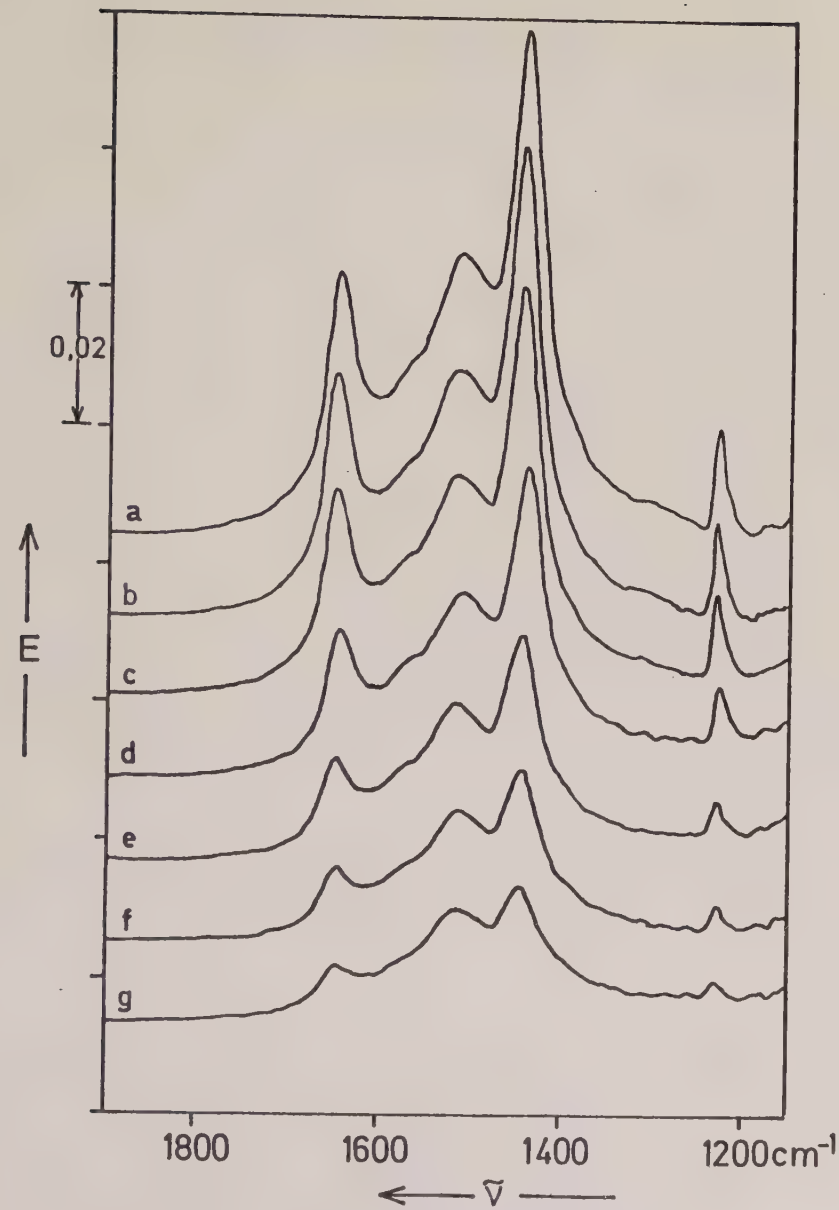



Abb. 28: $CO_2$-Adsorption auf $\gamma$-$Al_2O_3$-Typ C bei 325° C in Abhängigkeit vom $CO_2$-Partialdruck (a = 166,3; b = 142,5; c = 95; d = 47,5; e = 19; f = 9,5; g = 4,8 Torr)

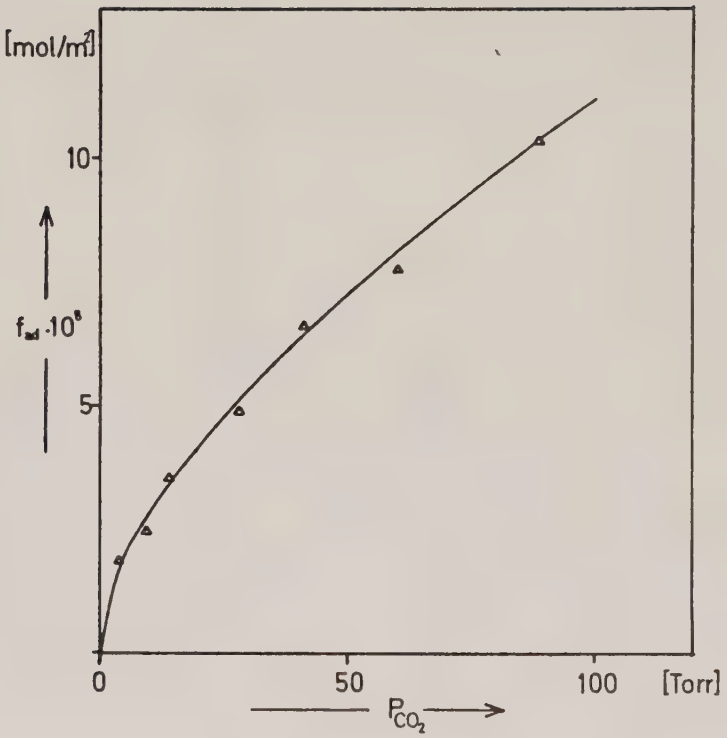



Abb. 29: Die Adsorptionsisotherme des $CO_2$ auf $\gamma$-$Al_2O_3$ bei 325° C, ermittelt aus thermogravimetrischen Daten

drucken deutlichen Physisorption) aber Hydrogencarbonat und Carbonat-Spezies nebeneinander vorliegen, kann man zunächst nur formale Extinktionskoeffizienten berechnen, deren Größe vom $CO_2$-Partialdruck abhängt (Abb. 31). Eine exakte Bestimmung der Zentrenzahl der Hydrogencarbonat- und der drei verschiedenen Carbonat-Spezies ist nicht möglich. Eine näherungsweise Ermittlung der Hydrogencarbonat-

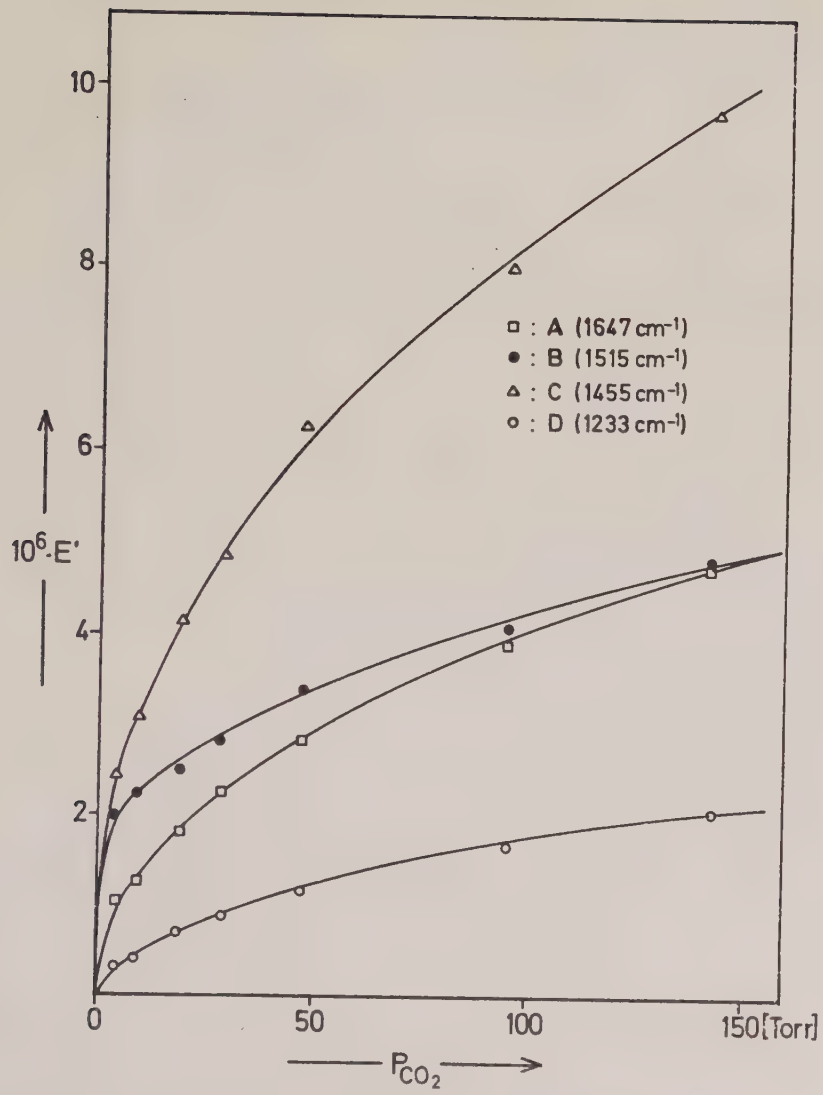



Abb. 30: "Extinktionsisothermen" der Banden des chemisorbierten $CO_2$ auf $\gamma$-$Al_2O_3$ Typ C bei 325° C .

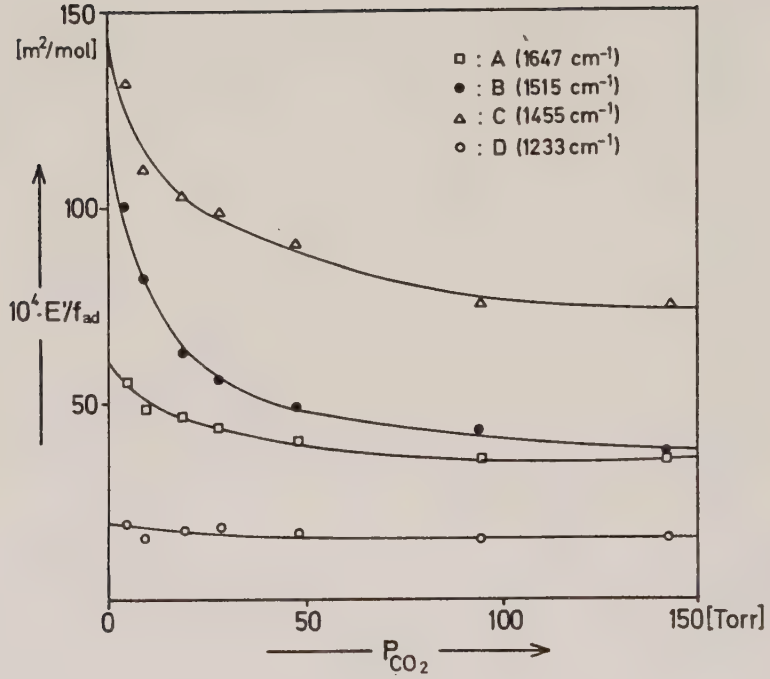



Abb. 31: Formale Extinktionskoeffizienten der Banden des chemisorbierten $CO_2$ auf $\gamma$-$Al_2O_3$-Typ C bei 325° C, in Abhängigkeit von dem $CO_2$-Partialdruck

zentren auf der einen und der Summe der Carbonatspezies auf der anderen Seite ist wegen des unterschiedlichen Adsorptionsverhaltens der beiden Adsorbate möglich, weil sich die verschiedenen Carbonatspezies untereinander wenig unterscheiden. Alle drei Typen sind - wie schon gezeigt - sehr fest gebunden im Vergleich zum Hydrogencarbonat (5.2.1.).

Bei der weiteren Behandlung werden nur noch die Summe der Carbonatspezies und die Hydrogencarbonatspezies unterschieden.

Eine genauere Betrachtung der "Extinktionsisothermen" (Abb. 30) zeigt folgendes:

Bei kleinen Partialdrucken nehmen die Hydrogencarbonatspezies wesentlich schneller ab als die Carbonatspezies. Auf der anderen Seite wird bei hohen $CO_2$-Partialdrucken wesentlich mehr $CO_2$ als Hydrogencarbonat gebunden. Daraus folgt, daß der gemessene Extinktionskoeffizient bei hohen Partialdrucken in guter Nährung den Extinktionskoeffizienten des Hydrogencarbonat-Adsorpts ergibt, und auf der anderen Seite eine Extrapolation des gemessenen Extinktionskoeffizienten auf den Partialdruck Null ein gutes Maß für den Extinktionskoeffizienten der Carbonatspezies darstellt, sofern Carbonat an der Ausbildung der Banden beteiligt ist:

$$\varepsilon_H \simeq \varepsilon(p \rightarrow \infty)$$
$$\varepsilon_C \simeq \varepsilon(p \rightarrow 0)$$

Die Adsorption der Hydrogencarbonatspezies wurde zunächst untersucht. Dazu wurde die Isotherme der D-Bande (1233 $cm^{-1}$) untersucht, die einer OH-Deformationsschwingung des Hydrogencarbonats entspricht, und die nicht durch Carbonat überlagert ist. Durch nicht lineare Ausgleichsrechnung wurde überprüft, ob sich die Isotherme als Langmuir- oder Freundlich-Isotherme darstellen läßt. Es ergab sich, daß ihr Verlauf im Bereich geringer Partialdrucke durch eine Freundlich-Isotherme dargestellt werden muß

$$E = a \cdot p_{CO_2}^{b}$$

was beweist, daß in diesem Bereich Zentren unterschiedlicher Adsorptionsenthalpie vorliegen.

Bei höheren Partialdrucken läßt sich die Isotherme nach Langmuir darstellen:

$$E = \frac{a \cdot p_{CO_2}}{b + p_{CO_2}} + c$$

wobei durch c der fest gebundene Anteil erfaßt wird. Bei den anderen Banden läßt sich eine entsprechende Langmuir-Isotherme berechnen, wobei in c zusätzlich der Anteil der ebenfalls fest gebundenen Carbonatspezies enthalten ist. Die Konstante a der Langmuir-Isothermen stellt die Zentrenzahl dar (in unserem Falle nach Division durch den für die Bande charakteristischen Extinktionskoeffizienten der Hydrogencarbonatspezies). Durch Mittelung der Zentrenzahl, die sich aus den verschiedenen Banden ergab, wurde für eine bei 530° C ausgeheizte Probe erhalten:

$$z_{HCO_3^-} = (1{,}97 \pm 0{,}35) \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^2$$

$$= 1{,}2 \cdot 10^{13} \text{ Zentren/cm}^2$$

Dieser Wert stimmt gut mit dem von F I N K [102] für die Konzentration der Zentren ($1{,}2 - 1{,}5 \cdot 10^{13}/\text{cm}^2$) (X-Zentren) gefundenen überein. Die Bestimmung der Zentrenzahl der drei verschiedenen Carbonatspezies geht von der Voraussetzung aus, daß auch bei kleinen Partialdrucken die Zentren vollständig besetzt sind. Es bestehen dann prinzipiell zwei Möglichkeiten, die Extinktionsanteile der Carbonatbanden zu ermitteln:

1. Subtraktion des Hydrogencarbonatanteils durch Extrapolation der für kleine Partialdrucke gültigen Freundlich-Isotherme:

$$E = a \cdot p^b + c$$

was für $p \longrightarrow 0$ mit c die Carbonat-Extinktion liefert.

2. Untersuchung der Desorptions-Kinetik. Durch nicht lineare Ausgleichsrechnung lassen sich die Konstanten der Gleichung

$$E = E_H \cdot e^{-k_H \cdot t} + E_C \cdot e^{-k_C \cdot t}$$

$E_H$ = Hydrogencarbonatextinktion für t = 0

$E_C$ = Carbonatextinktion für t = 0

$k_H$, $k_C$ = Geschwindigkeitskonstante

ermitteln, was schon in Abb. 25 zur Identifizierung der Hydrogencarbonatbanden verwendet wurde. $E_C$ gibt in guter Nährung ein Maß für die Extinktion der Carbonatbande.

Die erste Methode scheint weniger genau, da die Freundlich-Isotherme bei p = 0 eine große Steigung besitzt, was bei kleinen Fehlern in den Meßpunkten zu deutlichen Schwankungen der Carbonatzentrenwerte führt, so daß überhaupt nur die Bande B (1515 $cm^{-1}$) mit dem größten relativen Carbonatanteil ausgewertet werden konnte.

Durch Anwenden der zweiten Methode ergab sich für $\gamma$-$Al_2O_3$ eine Zentrenzahl von $5{,}8 \cdot 10^{11}$ Zentren/$cm^2$. Die erste Methode ergab einen damit befriedigend übereinstimmenden Wert von $6{,}9 \cdot 10^{11}$ Zentren/$cm^2$. Nach dem gleichen Verfahren wurde die Carbonatzentrenzahl auf $\eta$-$Al_2O_3$ nach Ausheizen bei 530° C zu $12{,}2 \cdot 10^{11}$ Zentren/$cm^2$ bestimmt.

Nach Kenntnis der Zentrenzahl auf einem Oxid läßt sich die Zentrenzahl auf anderen Oxiden leicht abschätzen, wenn man die entsprechenden Bandenhöhen oder -flächen von Oxiden mit unbekannter und bekannter Zentrenzahl unter analogen Versuchsbedingungen vergleicht.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß etwa 1 % der Oberflächen-OH-Gruppen (bei voller Bedeckung) unter Bildung von Hydrogencarbonatspezies reagieren kann. Die Zahl der Carbonatspezies ist wesentlich geringer, wobei $\eta$-$Al_2O_3$ etwa die doppelte Anzahl von Carbonat-Adsorptionszentren besitzt wie $\gamma$-$Al_2O_3$ (5.2.1.).

### 5.2.4. $CO_2$-Adsorption an Silizium-Aluminiumoxiden

Die $CO_2$-Adsorption an gemischten Silizium-Aluminiumoxiden hängt stark von der Zusammensetzung der Oxide ab. Untersuchungen von P E R I [6] an $SiO_2$-$Al_2O_3$ mit weniger als 30 Gew.% $Al_2O_3$ zeigten, daß nur wenige Zentren vorhanden sind, die $CO_2$ fest adsorbieren, wobei auch eine Bande bei 2377 $cm^{-1}$ beobachtet wurde.

Bei den vorliegenden Messungen wurde der Bereich 1900 - 1100 $cm^{-1}$ des Spektrums näher untersucht, in dem die Banden von Hydrogencarbonat- und Carbonatspezies auftreten.

In Abb. 32 sind die Spektren des chemisorbierten $CO_2$ auf sechs der insgesamt neun untersuchten gemischten Silizium-Aluminiumoxide sowie die Spektren des reinen $Al_2O_3$ und $SiO_2$ nach $CO_2$-Adsorption dargestellt. Alle Spektren wurden unter gleichen Bedingungen aufgenommen, nach Ausheizen der Proben bei 530° C in Helium und unter einem $CO_2$-Partialdruck von 95 Torr bei 280° C. Als Vergleichsspektrum wurde jeweils das Spektrum des entsprechenden Oxids vor $CO_2$-Zugabe verwendet. Die Extinktion E' ist, wie in Kap. 4.5. beschrieben, auf das Gewicht und die spezifische Oberfläche der Proben bezogen.

Aus diesen Spektren ist deutlich der Einfluß der Zusammensetzung des Oxids auf die $CO_2$-Adsorption zu erkennen. Eine starke Abnahme der Zahl der Hydrogencarbonatspezies ist zwischen reinem Aluminiumoxid und Silizium-Aluminiumoxid

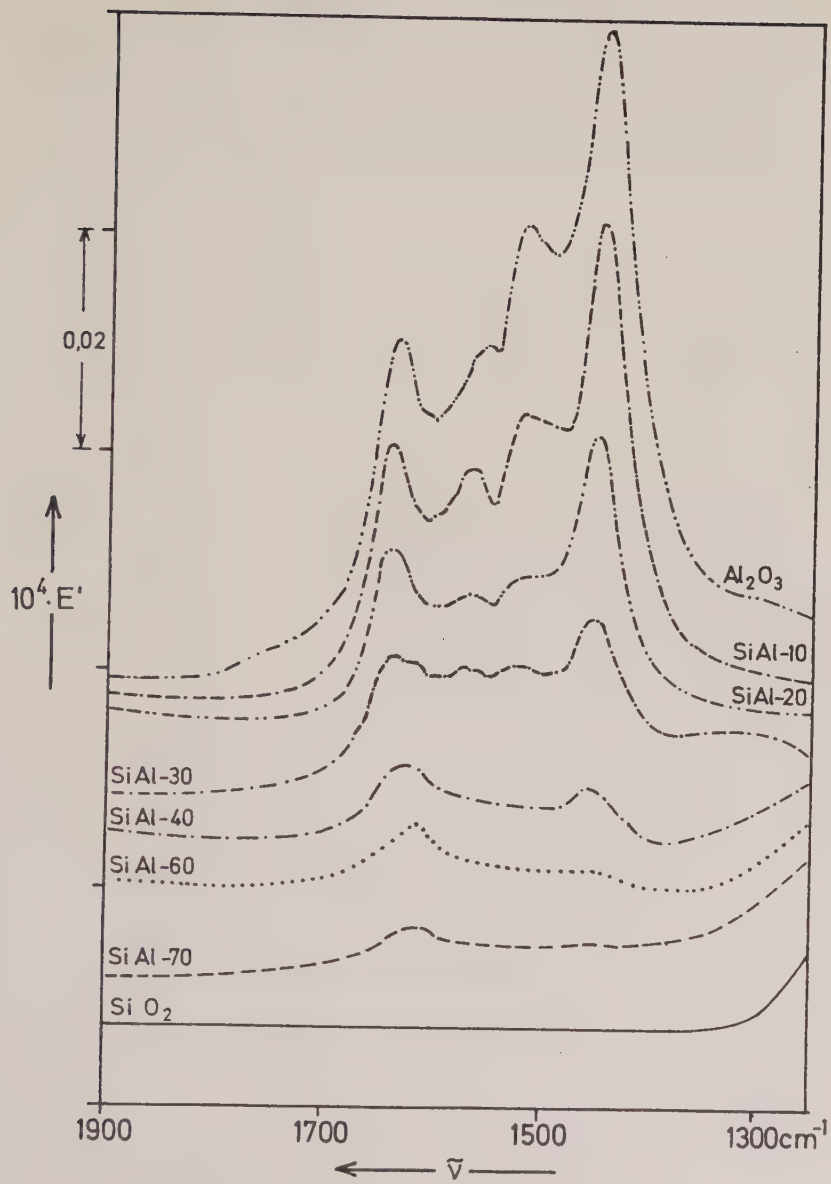



Abb. 32: $CO_2$-Adsorption auf verschiedenen Silizium-Aluminiumoxide bei 280° C ($p_{CO_2}$ = 95 Torr)

mit 30 Gew.% $SiO_2$ zu beobachten, wobei $CO_2$ bei dieser Zusammensetzung nur als Carbonat mit vier breiten Banden bei 1640, 1570, 1520 und 1455 $cm^{-1}$ vorliegt. Mit zunehmendem $SiO_2$-Gehalt nehmen die Intensitäten aller Banden - und besonders die bei 1570, 1520 und 1455 $cm^{-1}$ - stark ab, so daß bei SiA1-70 nur noch eine schwache breite Bande bei 1615 $cm^{-1}$ zu erkennen ist.

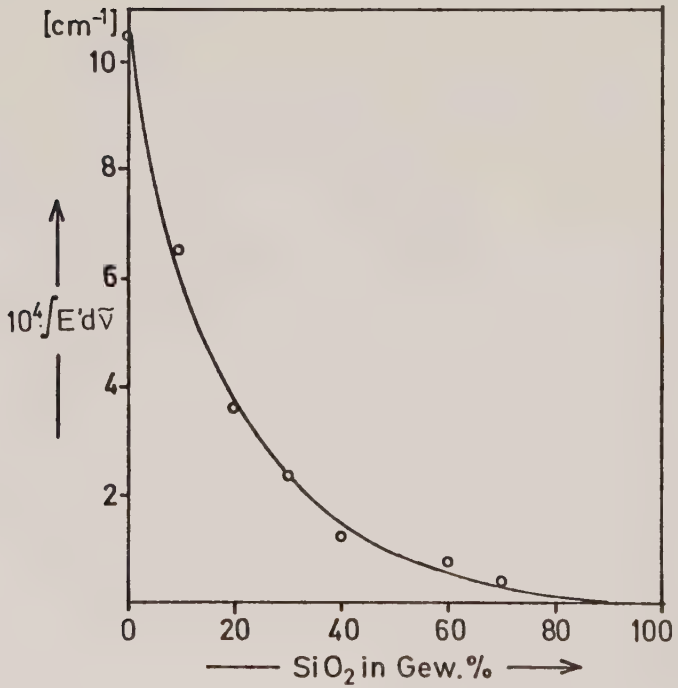



Abb. 33: Die integrale Extinktion der Banden (1800 - 1200 $cm^{-1}$) des chemisorbierten $CO_2$ in Abhängigkeit vom $SiO_2$-Gehalt

Alle diese Carbonatbanden wurden auch bei reinen Aluminiumoxiden beobachtet, mit Ausnahme der kurzwelligsten Bande bei 1615 $cm^{-1}$. In Übereinstimmung mit Untersuchungen von P E R I [6] und U E N O [114] wurden bei reinem Siliziumoxid keine Banden in diesem Bereich beobachtet. Es erfolgt also keine Bildung von Hydrogencarbonat oder Carbonat.

Die Abhängigkeit des insgesamt (als Hydrogencarbonat und Carbonat) chemisorbierten $CO_2$ vom Gehalt an $SiO_2$ (Gew.%) bei gemischten Silizium-Aluminiumoxiden zeigt die Abb. 33, wobei die integrale Extinktion der Banden im Bereich 1900 - 1200 $cm^{-1}$ gegen den $SiO_2$-Gehalt aufgetragen ist.

Die chemisorbierte $CO_2$-Menge kann als Maß für die gesamte Basizität als Funktion des $SiO_2$-Gehalts angenommen werden. Der Verlauf der Kurve zeigt gute Übereinstimmung mit gefundenen Werten der Basizität von $SiO_2$-$Al_2O_3$ nach Untersuchungen von F E D O R Y N S K A et al [115].

## 5.3. HD-Austausch zwischen Benzol bzw. Benzol-$d_6$ und den OD- bzw. OH-Gruppen oxidischer Oberflächen

### 5.3.1. Untersuchungen an reinen Aluminiumoxiden

Die Aluminiumoxide - speziell $\gamma$-$Al_2O_3$ - standen im Vordergrund der Untersuchungen - wegen ihrer Bedeutung als aktiver Träger in Reformierkatalysatoren, deren Verhalten das Parallelthema der durchgeführten Untersuchungen war. Benzol wurde als Modellkohlenwasserstoff verwendet, da es sehr stabil gegenüber störenden Nebenreaktionen ist, und da die perdeuterierte Verbindung leicht verfügbar ist. Die grundlegenden Untersuchungen wurden mit $\gamma$-$Al_2O_3$-Typ C (Degussa) durchgeführt - wegen des günstigen optischen Verhaltens der daraus hergestellten Probe-Pillen. Bei den ersten Versuchen wurde das Oxid vor den Messungen bei 530° C ausgeheizt, einer Temperatur, die auch bei anderen Untersuchungen häufig verwendet wurde [7, 14, 15, 56, 58]. Die weitere Versuchsdurchführung erfolgte wie im Kapitel 4.5. beschrieben.

Die Austauschreaktion wurde zunächst hinsichtlich ihrer Reaktionsordnung untersucht. In Abb. 34 ist die Extinktion der OH-Bande bei 3725 $cm^{-1}$ bzw. der OD-Bande bei 2745 $cm^{-1}$ logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen, dargestellt für die Deuterierungs- bzw. Rehydrierungsreaktion der Oberflächen-OH-Gruppen, gemessen bei 348° C und konstantem Benzol- bzw. Benzol-$d_6$-Partialdruck (45 Torr). Die Abbildung zeigt, daß die Reaktionen erwartungsgemäß von erster Ordnung hinsichtlich der OH- bzw. OD-Menge sind, und daß die Deuterierung langsamer abläuft als die Hydrierung. Für den Isotopiefaktor ergibt sich ein Wert von $f_i$ = 0,71 ($k_H/k_D$ = 1,41). Ein primärer reaktionskinetischer Isotopieeffekt wurde auch von S A U N D E R S und H I G H - T O W E R [14] bei Austauschreaktionen zwischen $C_6H_6$ bzw. $C_6D_6$ und $D_2$ bzw. $H_2$ auf $Al_2O_3$ beobachtet, wobei die Reaktion

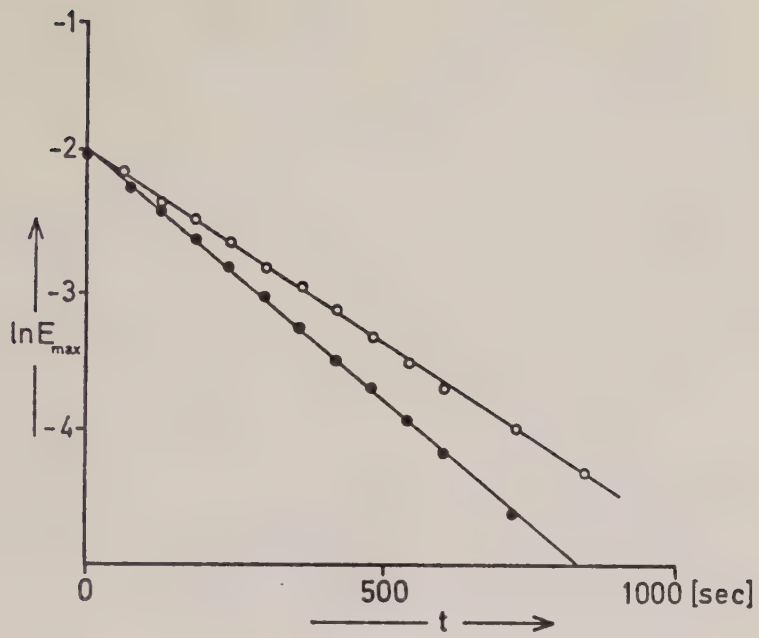



Abb. 34: Reaktionsgeschwindigkeit des H-D-Austausches zwischen (-●-●-●-) Benzol-$Al_2O_3$-d und (-o-o-o-) Benzol-$d_6$-$Al_2O_3$ bei 348° C

mit $D_2$ doppelt so schnell wie der $C_6D_6$-$H_2$-Austausch war. Ähnliche Beobachtungen haben auch L A R S O N und H A L L [15] beim Austausch zwischen $CH_4$ bzw. $CD_4$ und OD- bzw. OH-Gruppen von Aluminiumoxid gemacht.

Weiter wurde die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Benzol-Partialdruck untersucht. Das Ergebnis ist in Abb. 35 dargestellt, die zeigt, daß die Reaktion auch in bezug auf den Benzol-Partialdruck von erster Ordnung ist.

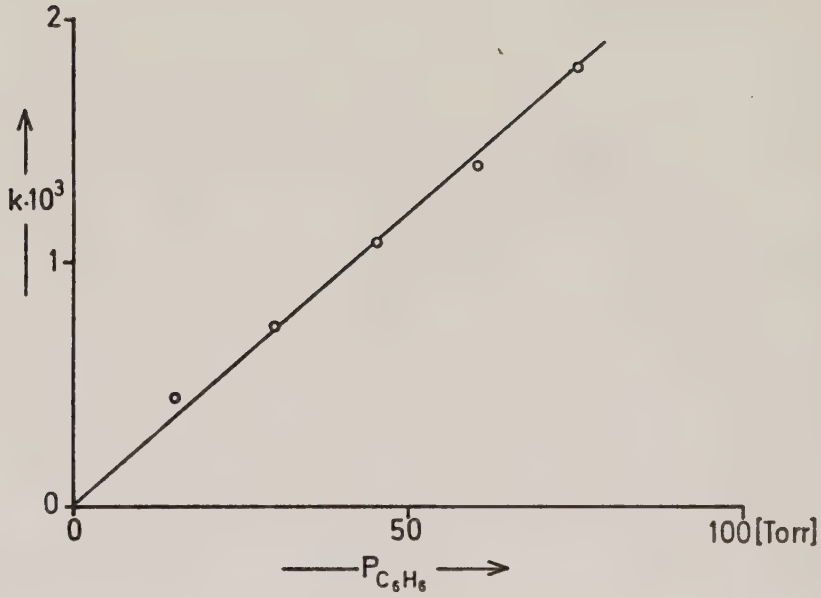



Abb. 35: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit des H-D-Austausches zwischen Benzol und $\gamma$-$Al_2O_3$-d vom Benzol-Partialdruck ($\theta$ = 300° C)

Es gilt also:

$$\frac{dE_{OH}}{dt} = k \cdot E_{OH} \cdot p_{C_6H_6}$$

Die nächsten Untersuchungen galten der Temparaturabhängigkeit der Reaktion. Der Temperaturbereich, in dem Messungen möglich waren, lag zwischen 250 und 350° C. Bei tieferen Meßtemperaturen erfolgte die Reaktion so langsam, daß Störungen durch allmählich eingetragene Spuren von Verunreinigungen möglich erschienen. Die obere Temperaturgrenze wurde durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit der die

Spektren aufgenommen werden konnten. In Abb. 36 ist ein Arrhenius-Diagramm für die bei konstantem Benzol-Partialdruck (75 Torr) gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung

$$\frac{dE}{dt} = - k' \cdot E_{OH}$$

dargestellt. Man erhält danach eine Aktivierungsenergie von 112 kJ/mol (26,0 kcal/mol) für die Austauschreaktion.

Von C A R T E R et al [58] wurde beim H-D-Austausch zwischen Deuterium und den OH-Gruppen von $\eta$-$Al_2O_3$ bei 250° C beobachtet, daß die OH-Gruppen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit austauschen sollen, wobei die hochfrequente OH-Bande mit größerer Geschwindigkeit austauscht als die anderen. Ähnliche Beobachtungen haben auch D U N K E N und F I N K [56] beim H-D-Austausch zwischen Deuterium und den OH-Gruppen von $\gamma$-$Al_2O_3$, wie auch zwischen Methan und deuteriertem $\gamma$-$Al_2O_3$ bei 200° C gemacht.

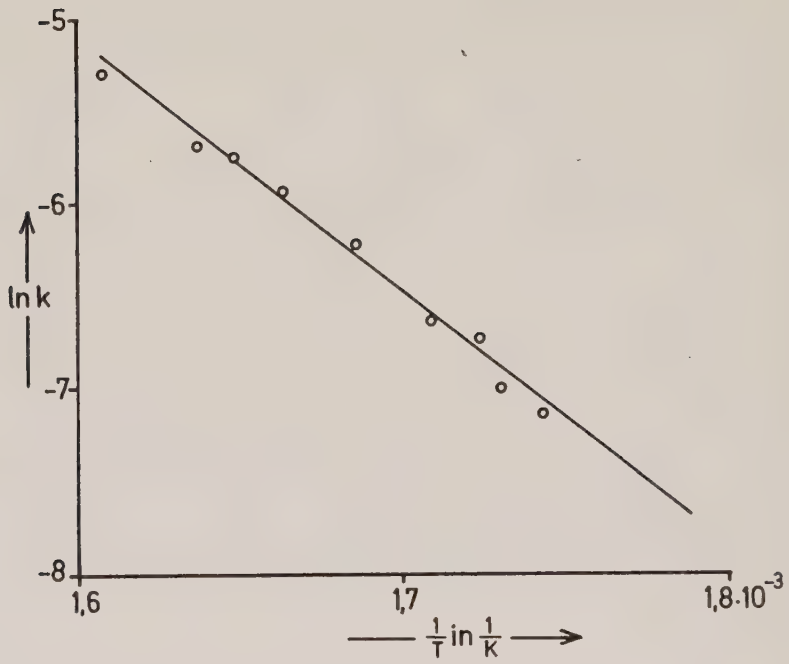



Abb. 36: Arrhenius-Diagramm für H-D-Austausch zwischen Benzol und Oberflächen-OD-Gruppen von deuteriertem $\gamma$-$Al_2O_3$ ($P_{C_6H_6}$ = 75 Torr)

Abb. 37 zeigt die zeitliche Abnahme bzw. Zunahme der OH- bzw. OD-Banden nach Deuterierung der Aluminiumoxid-Oberfläche mit Benzol-$d_6$. Die Aufnahmen wurden bei 348° C aufgenommen, bei einem ständigen Benzol-$d_6$-Partialdruck von 45 Torr. Die Aluminiumoxidprobe ($\gamma$-$Al_2O_3$-Typ C) hatte eine Dicke von 11,45 mg/cm$^2$ und war bei 530° C ausgeheizt worden.

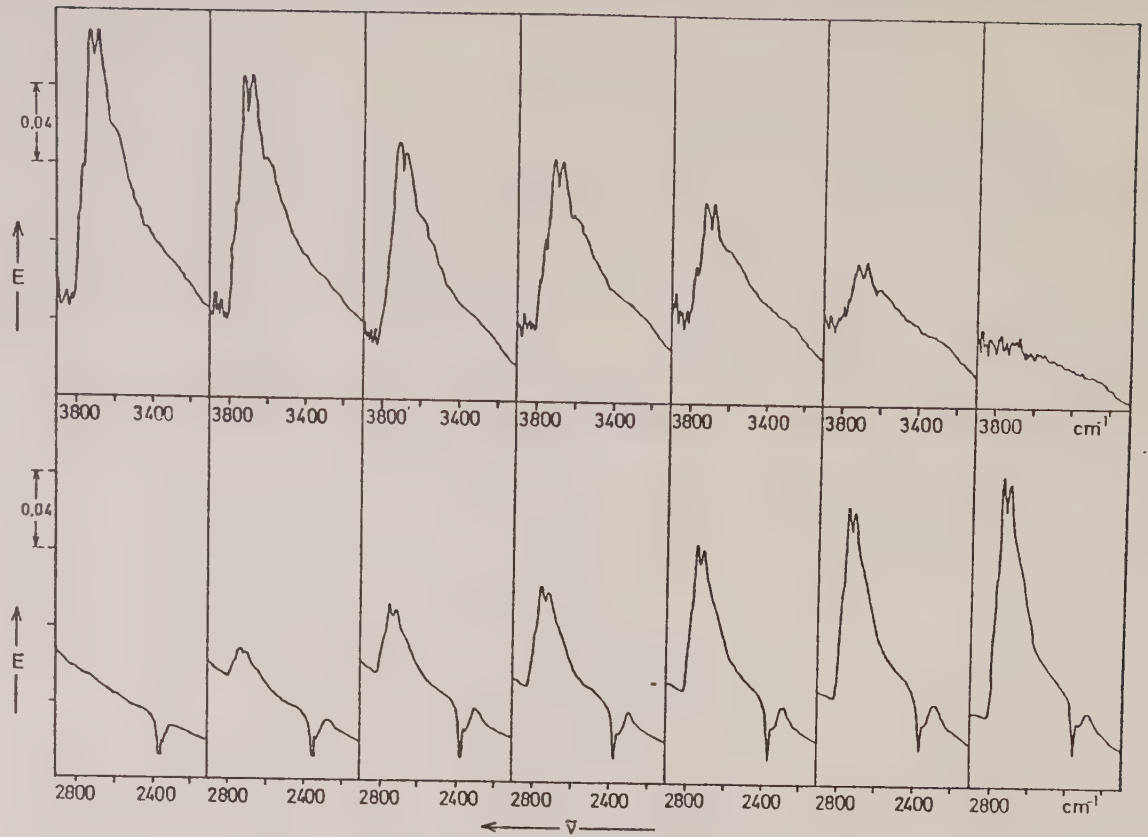



Abb. 37: IR-Spektren von $\gamma$-$Al_2O_3$-Typ C beim Austausch der Oberflächen-OH-Gruppen mit Benzol-$d_6$ ($p_{C_6D_6}$ = 45 Torr ) bei 348° C .

Aus den Spektren in Abb. 37 ist abzuleiten, daß hier praktisch kein Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten zu erkennen ist. Gleiches Verhalten zeigte bei höheren Meßtemperaturen auch $\eta$-$Al_2O_3$. Da sich der von [56] und [58] gefundene Unterschied auf niedrige Meßtemperaturen bezog (200 und 250° C), werden in Abb. 38 die Veränderungen der OD-Banden am Beispiel des 530° C aktivierten $\eta$-$Al_2O_3$ dargestellt, die bei 270° C auftreten. Hier ist tatsächlich ein deutlicher Unterschied zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten zu beobachten. Dabei ist Spektrum a bei der Deuterierung bei etwa halbem Umsatz aufgenommen, während Spektrum b die verbleibenden OD-Banden bei halbem Umsatz der Rückreaktion darstellt. Spektrum c zeigt das Differenzspektrum. Man erkennt, insbesondere an der kurzwelligen Bande bei 2780 $cm^{-1}$, daß der Austausch der zugehörigen OH-Gruppen schneller erfolgt als der der übrigen. Es existieren also bei tieferen Temperaturen Unterschiede in den Deuterierungsgeschwindigkeiten einzelner OH-Banden, die aber mit steigender Temperatur abnehmen und bei etwa 320° C nicht mehr nachweisbar sind, was mit Beobachtungen von C A R T E R et al. [58] übereinstimmt. Für die kinetischen Messungen bei allen Temperaturen wurde die mittlere Bande bei 3725 bzw. 2745 $cm^{-1}$ zur Ermittlung des Umsatzes herangezogen.

Nach Kenntnis der grundlegenden Austauscheigenschaften des unter "Standardbedingungen" untersuchten $\gamma$-$Al_2O_3$-Typ C wurden die Untersuchungen auf andere Versuchsbedingungen ausgedehnt. Zunächst wurde - ebenfalls an $\gamma$-$Al_2O_3$-Typ C - der Einfluß der Ausheiztemperatur auf die Austauschgeschwindigkeit untersucht.

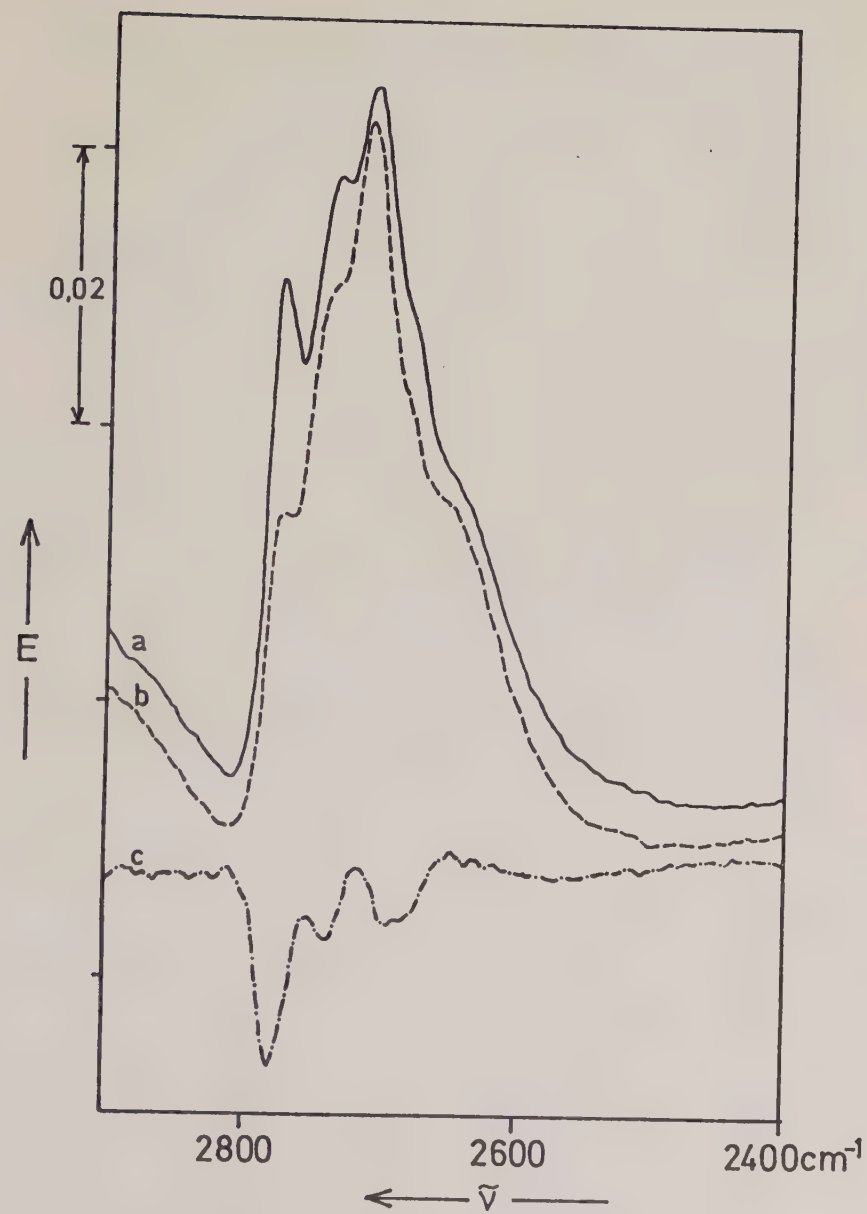



Abb. 38: Unterschiede in der Austauschgeschwindigkeit verschiedener OD-Gruppen der $\eta$-$Al_2O_3$-Oberfläche
(a) zur Hälfte deuteriert, (b) zur Hälfte rehydriert,
(c) Differenzspektrum .

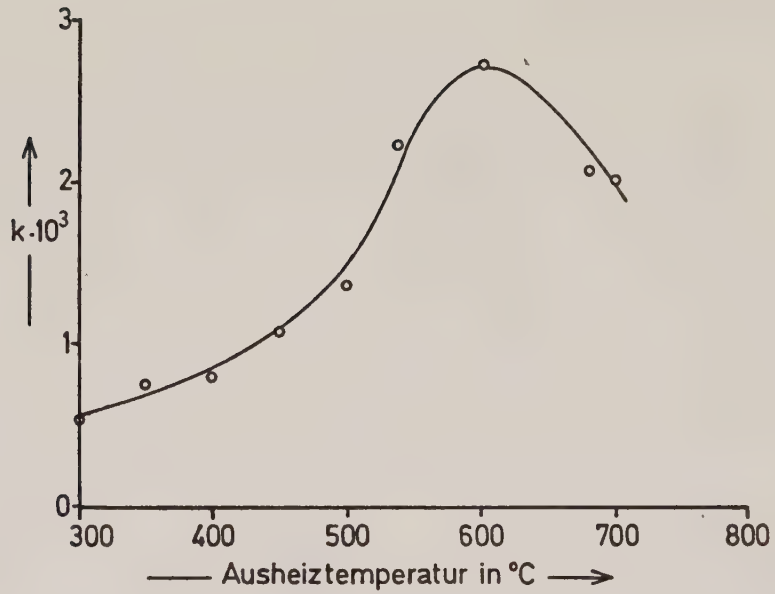



Abb. 39: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit des H-D-Austausches zwischen Benzol und $\gamma$-$Al_2O_3$-d von der Ausheiztemperatur des Oxids ($P_{C_6H_6}$ = 75 Torr, $\theta$ = 310° C)

Aus Abb. 39 ist zu erkennen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bis zu etwa 600° C Ausheiztemperatur (bei konstanter Meßtemperatur von 310° C und Benzol-Partialdruck von 75 Torr) anstieg und danach wieder absank. Bei den Versuchen mit Ausheiztemperaturen ab 600° C ist allerdings zu bemerken, daß sie sich nicht mehr einwandfrei als Reaktionen erster Ordnung bezüglich der OH-Zahl darstellen ließen, sondern daß ihre Geschwindigkeit mit der Zeit absank. Da die Reaktion beim Umschalten von der Deuterierungs- auf die

Hydrierungsphase wieder schneller ablief, kann es sich hierbei nicht nur um eine Vergiftung der Austausch-Zentren handeln. An dieser Stelle kann nur der Schluß gezogen werden, daß der Verlust der Reaktivität bei hoher Ausheiztemperatur aus den genannten Gründen weniger gesichert ist.

$\gamma$-$Al_2O_3$-Typ C (Degussa) unterscheidet sich als Aerosol in der Herstellung von den normalerweise als Katalysator verwendeten Aluminiumoxiden. Insbesondere besitzt es von der Herstellung her einen Chlorgehalt von 0,44 %, der nach den später dargestellten Ergebnissen die Reaktivität beeinflussen kann, falls das Chlor nicht durch Hydrolyse von der Oberfläche entfernt worden ist. Tatsächlich wurde bei einigen Versuchen an frisch eingesetzten Pillen bei der ersten Messung eine erhöhte Aktivität an diesem Oxid beobachtet, was auf Reste von noch nicht hydrolysiertem Chlor hinzuweisen scheint.

Zur Absicherung der bisherigen Ergebnisse wurden deshalb Vergleichsversuche an anderen $\gamma$-$Al_2O_3$-Typen durchgeführt. Es ergaben sich dabei gleiche Reaktivitäten (Tab. 10). Für das ebenfalls untersuchte $\eta$-$Al_2O_3$ lag die Aktivität dagegen etwa doppelt so hoch.

Um die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Dehydratisierungsgrad näher zu untersuchen, wurden für $\gamma$-$Al_2O_3$-Typ C und $\eta$-$Al_2O_3$ nicht lineare Ausgleichsrechnungen nach N E L D E R und M E A D [116] durchgeführt, um den Einfluß des Hydratisierungsgrades auf die drei Größen $k_o$, $f_i$ und $E_A$ zu ermitteln. Dazu wurde für die bei 75 Torr Partialdruck gemessenen Geschwindigkeitskonstanten ($k$) folgender Ansatz gemacht:

$$k = k_0 \cdot f_i \cdot e^{-E_A/RT}$$

$$k_0 = a + b \cdot E'_{OD} + c \cdot E'^2_{OD} \qquad \text{(Stoßfaktor)}$$

$$f_i = d + e \cdot E'_{OD} \qquad \text{(Isotopiefaktor)}$$

$$E_A = f + g \cdot E'_{OD} \qquad \text{(Aktivierungsenergie)}$$

$E'_{OD}$ ist die integrale Extinktion der OD-Banden, einer völlig deuterierten "Monoschicht" des Oxids (vgl. Kap. 4.5.), die mit steigender Ausheiztemperatur abnimmt. Die $E'_{OD}$-Werte lagen bei den Untersuchungen zwischen 2,8 und $10 \cdot 10^{-4}$ $cm^{-1}$.

| Oxid | Geschwindigkeitskonstante $[sec^{-1}]$ | |
|---|---|---|
| | $Al_2O_3$ - Benzol-$d_6$ | $Al_2O_3$-d -Benzol |
| $\gamma$-$Al_2O_3$ Typ C (Degussa) | $1,59 \cdot 10^{-3}$ | $2,25 \cdot 10^{-3}$ |
| $\gamma$-$Al_2O_3$ (Merck) | $1,53 \cdot 10^{-3}$ | $2,10 \cdot 10^{-3}$ |
| $\gamma$-$Al_2O_3$ (aus Böhmit) | $1,69 \cdot 10^{-3}$ | $2,42 \cdot 10^{-3}$ |
| $\gamma$-$Al_2O_3$ (aus $Al[NO_3]_3$) | $1,48 \cdot 10^{-3}$ | $2,31 \cdot 10^{-3}$ |
| $\eta$-$Al_2O_3$ (aus Bayerit) | $3,56 \cdot 10^{-3}$ | $4,35 \cdot 10^{-3}$ |

Tab. 10: Geschwindigkeitskonstante der H-D-Austauschreaktion zwischen Benzol bzw. Benzol-$d_6$ und OD- bzw. OH-Gruppen von verschiedenen Aluminiumoxiden ($p_{C_6H_6, C_6D_6}$ = 75 Torr, $\theta$ = 310° C )

Die Konstanten für $\gamma$- bzw. $\eta$-$Al_2O_3$ sind in Tab. 11 zusammengefaßt.

| Oxid / Konst. | $\gamma$-$Al_2O_3$ | $\eta$-$Al_2O_3$ |
|---|---|---|
| a | $7{,}7668 \cdot 10^{6}$ | $1{,}6552 \cdot 10^{7}$ |
| b | $-3{,}2751 \cdot 10^{9}$ | $-9{,}8142 \cdot 10^{10}$ |
| c | $4{,}3582 \cdot 10^{13}$ | $1{,}7961 \cdot 10^{14}$ |
| d | 0,82705 | 0,7932 |
| e | $-1{,}003 \cdot 10^{2}$ | -3,074 |
| f | $9{,}3108 \cdot 10^{4}$ | $8{,}7927 \cdot 10^{4}$ |
| g | $2{,}2043 \cdot 10^{7}$ | $3{,}5906 \cdot 10^{7}$ |

Tab. 11: Konstanten zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k

Die hier wiedergegebenen Sätze von Parametern waren am besten zur Darstellung der Meßergebnisse geeignet. Eine Optimierungsrechnung, bei der die Aktivierungsenergie, wie $k_o$, mit einem quadratischen Glied in $E'_{OD}$ berechnet wurde, ergab keine merkliche Verbesserung. Weitere Optimierungsrechnungen, bei denen $E_A$ und $f_i$ als konstant angenommen wurden, brachten keine große Verschlechterung der Übereinstimmung zwischen Meß- und Rechenwerten gegenüber den Berechnungen mit dem oben gezeigten Satz von Parametern. Es kann somit nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob die Erhöhung der Aktivität mit der Ausheiztemperatur mit einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie verbunden ist oder ob nur die Zahl der aktiven Zentren verändert wird.

Zu weiteren Untersuchungen der Austauschreaktionen - insbesondere im Hinblick auf die wirksamen Zentren - wurden Vergiftungsversuche mit $CO_2$ durchgeführt, von dem bekannt ist, daß es den H-D-Austausch vergiften kann. Solche Vergiftungsversuche mit $CO_2$ für die Identifizierung der aktiven Zentren wurden für Austauschreaktionen zwischen $CH_4$ mit $D_2$ und $CD_4$ mit $H_2$ [15], $H_2$-$D_2$ [2] Olefinen mit $D_2$ [5, 11, 13] und Benzol mit $D_2$ [14] durchgeführt. Daß der erwartete Vergiftungseffekt tatsächlich erzielt wird, ist aus Abb. 40 zu erkennen, in der der Austausch bei 330° C an der gleichen Probe ($\gamma$-$Al_2O_3$-Typ C) zunächst ohne und dann in Gegenwart von $CO_2$ (9,5 Torr) durchgeführt wurde. Bei einer Reihe von weiteren Versuchen sollte die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom $CO_2$-Partialdruck - bei sonst gleichen Versuchsbedingungen - untersucht werden.

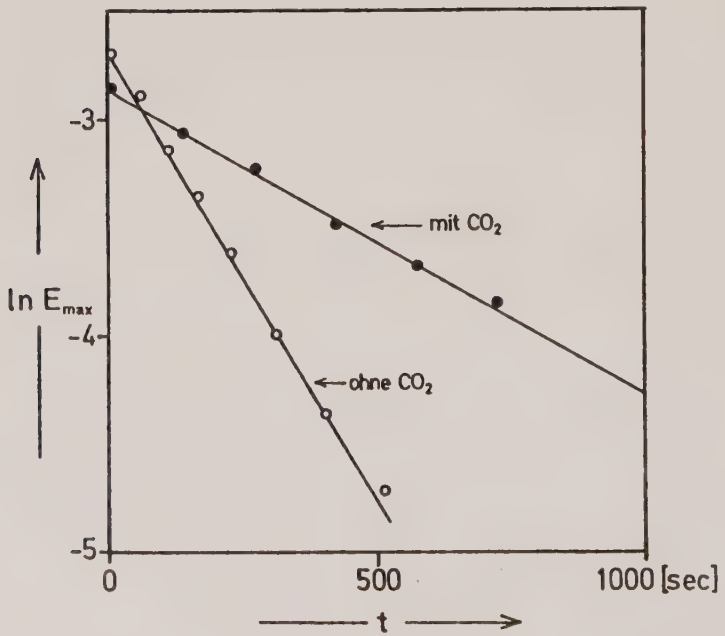



Abb. 40: Vergiftende Wirkung von $CO_2$ auf den H-D-Austausch zwischen Benzol-$d_6$ und $\gamma$-$Al_2O_3$
($P_{CO_2}$ = 9,5 Torr  $\theta$ = 330° C)

Aus Abb. 41 ist zu erkennen, daß die Vergiftung bereits bei kleinen Partialdrucken erfolgt, daß andererseits auch bei hohen Partialdrucken ein Teil der Reaktivität erhalten bleibt. Offensichtlich existieren neben den durch $CO_2$ vergiftbaren Zentren auch andere, die durch $CO_2$ nicht beeinflußt werden, und die unter den Versuchsbedingungen beim unvergifteten Katalysator mit etwa 26 % zum Umsatz beitragen und einen Isotopiefaktor von 0,6 besitzen.

Bei 450° C Ausheiztemperatur liegt der Anteil der nicht vergiftbaren Reaktion bei ca. 28 % und bei 650° C bei 20 %. Die durch $CO_2$ nicht vergiftbare Reaktion wird danach durch die Ausheiztemperatur weniger stark beeinflußt, wird also offensichtlich weniger durch Feuchtigkeitsspuren vergiftet. Für den durch $CO_2$ nicht vergiftbaren Anteil der Austauschreaktion wurde getrennt die Aktivierungsenergie bestimmt. Der Wert von 107 kJ/mol liegt nur wenig unter dem für die Gesamtreaktion ermittelten Wert (112 kJ/mol). Für die Reaktion auf die durch Carbonatbildung vergiftbaren Zentren ergibt sich also keine Aktivierungsenergie, die von dem Wert von 112 kJ/mol deutlich abweicht.

Durch Vergleich mit den Untersuchungen zur Adsorption von $CO_2$ im Kap. 5.2.1. kann man sagen, daß der Hauptteil des H-D-Austausches nicht an den hydrogencarbonatbildenden Zentren erfolgen kann, zumindest nicht an den weniger aktiven, die bei geringen Partialdrucken noch nicht besetzt sind. Es liegt vielmehr die Vermutung nahe, daß nur die carbonatadsorbierenden Zentren den Austausch katalysieren können. Eine Entscheidung über die Art der Zentren sollte sich auf Grund der unterschiedlichen Desorptionskinetik von Hydrogencarbonat und Carbonat treffen lassen. Es wurden dazu Versuche bei niedriger Meßtemperatur durchgeführt, so daß während einer Austauschmessung ein $CO_2$-Adsorptions-Desorptions-Cyclus stattfinden konnte. In Abb. 42 ist ein solcher Versuch (Meßtemperatur 270° C) gezeigt.

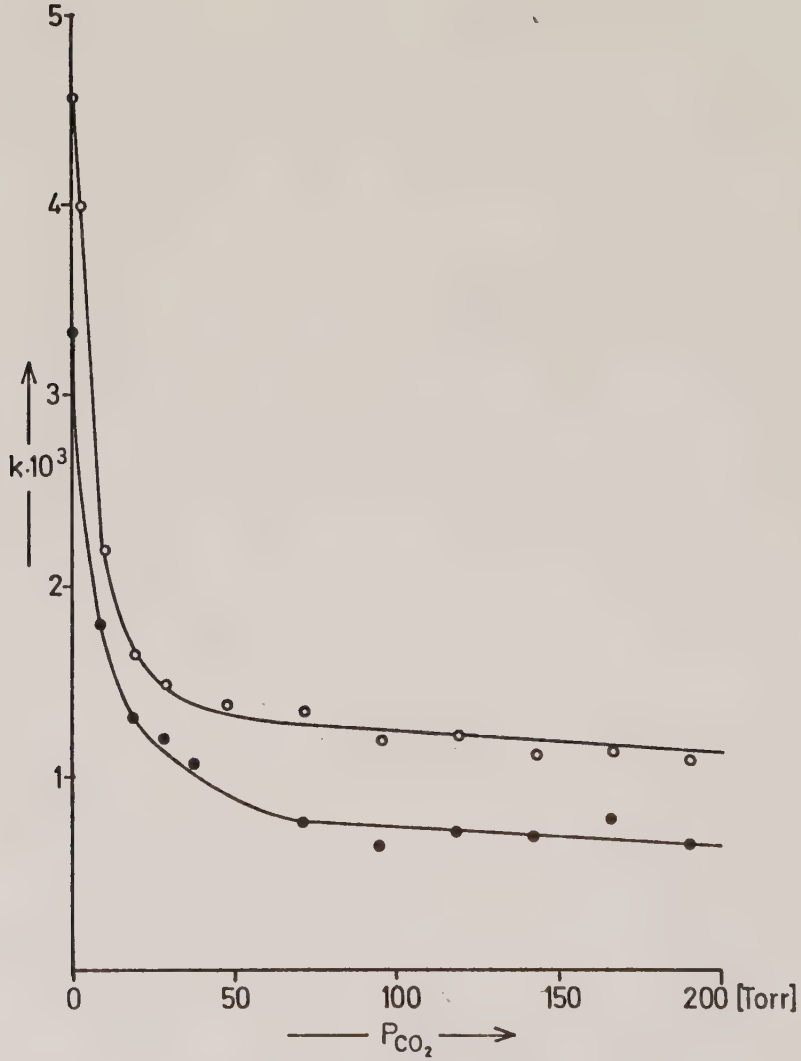



Abb. 41: Abhängigkeit der vergiftenden Wirkung von $CO_2$ von dessen Partialdruck beim H-D-Austausch zwischen $Al_2O_3$ und Benzol

o Benzol und $Al_2O_3$-d

• Benzol-$d_6$ und $Al_2O_3$

Im oberen Teil der Abbildung ist die kinetische Auswertung des Versuchs dargestellt, wobei wegen der größeren Genauigkeit die Extinktionen der OD-Valenzschwingung bei 2745 $cm^{-1}$ als Maß für den Umsatz verwendet wurden. Im unteren Teil sind die Intensität der Bande des adsorbierten Hydrogencarbonats (1647 $cm^{-1}$) sowie der jeweils auf Carbonatspezies entfallende Anteil der Bande bei 1515 $cm^{-1}$ aufgetragen. Man sieht, daß nach Zugabe von $CO_2$ die Reaktion erst langsam verzögert wird, obwohl die Hydrogencarbonatspezies sofort volle Intensität besitzen. Eine bessere Korrelation besteht offenbar zur Intensität der Carbonatbande, deren Ausbildung offensichtlich ein aktivierter Prozeß ist.

Noch eindeutiger ist beim Abschalten des $CO_2$-Stromes und Fortspülen des $CO_2$ zu erkennen, daß die Reaktion nicht durch Hydrogencarbonat beeinflußt wird. Auch nachdem in den Spektren kein Hydrogencarbonat mehr zu sehen ist, ist die Reaktion noch verzögert. Erst in dem Maße, in dem auch die carbonatbildenden Zentren durch Desorption von $CO_2$ freigesetzt werden, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit wieder an.

Nach den Ergebnissen des Kap. 5.2.3. beträgt die Zahl der Carbonatzentren für $\gamma$-$Al_2O_3$ $5{,}8 \cdot 10^{11}/cm^2$. Dieser Wert ist mithin auch als obere Schranke für die Zahl dieser Austauschzentren anzusehen. Da früher schon gezeigt worden ist, daß diese Zahl noch unterschiedliche Carbonatspezies umfaßt - und da außerdem auch bei diesen Zentren noch mit einer Aktivitätsverteilung zu rechnen ist - kann der Anteil der wirklich aktiven Austauschzentren noch deutlich niedriger liegen.

Durch Vergiftungsversuche mit $CO_2$ haben auch L A R S O N und H A L L [15] für die Deuterierung von Methan sowie R O S Y N E K und H I G H T O W E R [11] für die Benzol-Deuterierung jeweils mit $D_2$ die Zentrenzahlen abgeschätzt.

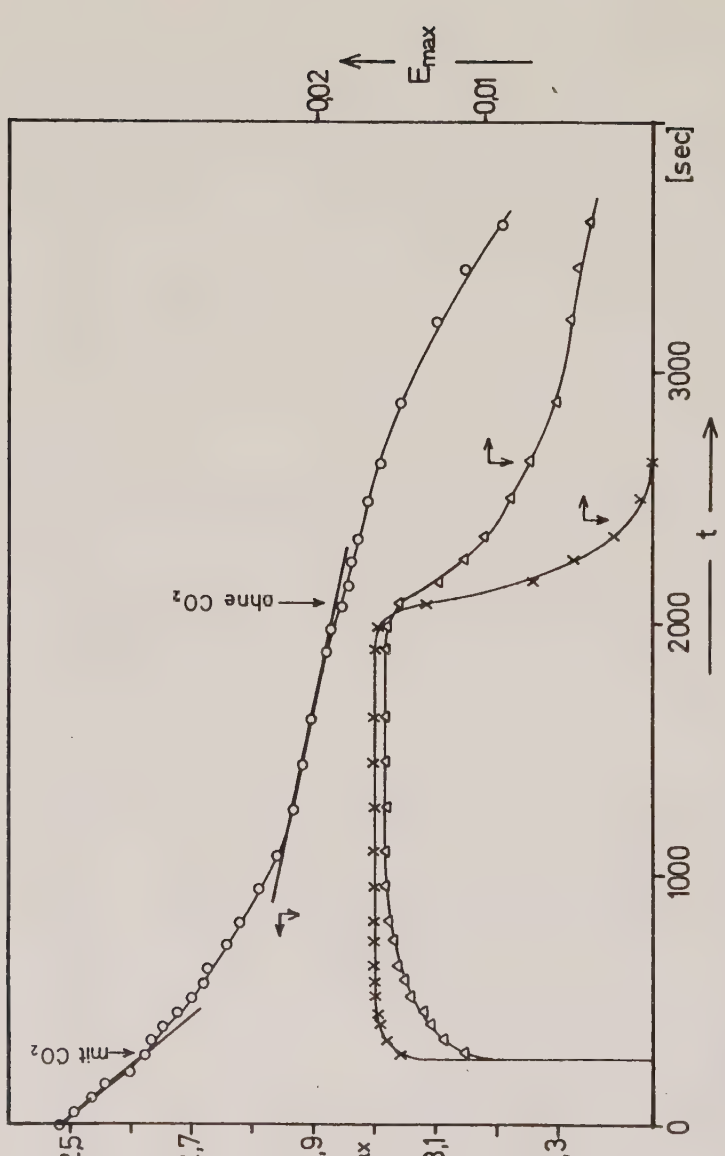



Abb. 42: Zusammenhang zwischen H-D-Austausch und $CO_2$-Adsorption ($p_{CO_2}$ = 9,5 Torr, $\vartheta$ = 270°C) -o-o- reaktionskinetische Daten, -x-x- Ausbildung von Hydrogencarbonat ($E_{max}$ der Bande bei 1647 $cm^{-1}$), -Δ-Δ- Ausbildung von Carbonatspezies ($E_{max}$ der Bande bei 1520 $cm^{-1}$).

Ihre Werte von 2 bis $4 \cdot 10^{12}$ bzw. 3 bis $8 \cdot 10^{12}$ Zentren/$cm^2$ liegen für $\gamma$-$Al_2O_3$ höher als die hier beobachteten Werte. Vermutlich haben die Autoren auch $CO_2$ mit erfaßt, welches als Hydrogencarbonat gebunden wird und nicht auf den Austauschzentren adsorbiert ist.

Die höhere Aktivität des $\eta$-$Al_2O_3$ für die H-D-Austauschreaktion im Vergleich zu $\gamma$-$Al_2O_3$ läßt sich durch die fast doppelt so große Zahl der Carbonat-adsorbierenden Zentren - wie schon im Kap. 5.2.3. ausführlich berichtet - erklären. Das stimmt mit der Annahme von K N Ö Z I N G E R [75] überein, wonach die höhere Aktivität des $\eta$-$Al_2O_3$ für viele Reaktionen auf die höhere Zentrenzahl zurückzuführen ist. Nach L E O N A R D et al. [66] ist die höhere Zahl aktiver Zentren auf dem $\eta$-Aluminiumoxid im Vergleich zur $\gamma$-Modifikation auf die unterschiedliche Anordnung der Kationen, wie auch auf veränderte Packungsdichte der Oxid-Ionen zurückzuführen.

Hinsichtlich des Charakters der Zentren lassen sich folgende Überlegungen anstellen: Es muß wahrscheinlich ein besonders aktives LEWIS-Säure-Base-Paar vorhanden sein, in welches das $CO_2$ sich unter Carbonatbildung einschieben kann. An diesem Zentrum kann Benzol fest genug sorbiert werden, so daß eine Austauschreaktion zwischen den positivierten Wasserstoffatomen des Benzols und benachbarten OH-Gruppen des Oxids möglich wird, von denen dann eine Umsetzung entfernterer Hydroxylgruppen ausgeht. Die Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei Ausheiztemperaturen oberhalb $650^{\circ}$ C nicht mehr zunimmt - sondern eher sinkt - ließe sich dann dadurch deuten, daß entweder dem Benzol nicht mehr ständig eine OH-Gruppe zum Austausch zur Verfügung steht, sobald es an den "Carbonatzentren" sorbiert ist oder der folgende Diffusionsaustausch wegen zu großer Abstände zwischen den Hydroxylgruppen nicht mehr schnell genug erfolgen kann.

5.3.2. Untersuchungen an halogenierten Aluminiumoxiden

Die Messungen an halogenierten Aluminiumoxiden wurden durchgeführt, da zum einen bekannt ist, daß die Aktivität technischer Reformierkatalysatoren durch Fluorieren oder Chlorieren beeinflußt wird, und da zum anderen insbesondere durch Fluorieren deutliche BRÖNSTED-Acidität erhalten wird [89]. Tab. 12 zeigt für drei Meßtemperaturen die Geschwindigkeitskonstanten der Rehydrierung bei einem Benzolpartialdruck von 75 Torr nach Ausheizen der Proben bei 530° C.

| %F / [°C] | 0 | 0,3 | 1,0 |
|---|---|---|---|
| 280 | $6{,}23 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}75 \cdot 10^{-3}$ | $4{,}41 \cdot 10^{-3}$ |
| 310 | $2{,}21 \cdot 10^{-3}$ | $4{,}10 \cdot 10^{-3}$ | $9{,}30 \cdot 10^{-3}$ |
| 330 | $4{,}70 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}11 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}56 \cdot 10^{-2}$ |

Tab. 12: Geschwindigkeitskonstanten der H-D-Austauschreaktion zwischen OD-Gruppen des deuterierten reinen und fluorierten $\gamma$-$Al_2O_3$ mit Benzol ($P_{C_6H_6}$ = 75 Torr)

Die Ergebnisse zeigen, daß mit relativ kleinen Fluorierungsgraden eine deutliche Erhöhung der Austauschgeschwindigkeit erreicht wird. Bei Proben mit höherem Fluorgehalt (6 %F) erfolgte der Hauptanteil der Austauschreaktion bei 300° C (ca. 65 %) in einer sehr schnellen Reaktion mit einer Geschwindigkeitskonstante von $4{,}1 \cdot 10^{-2}$ $sec^{-1}$. Für die verbleibende langsame Reaktion ergab sich eine Geschwindigkeitskonstante von $2{,}7 \cdot 10^{-3}$. Die schnelle Reaktion paßt zu den an weniger fluorierten Proben erhaltenen Ergebnissen, wobei die langsame Reaktion mit einer Geschwindigkeit erfolgt, die für das reine Oxid charakteristisch ist.

Bei den schwach fluorierten Proben war keine langsamere Reaktion nachzuweisen. Sowohl bei der Probe mit 1 % als auch mit 6 % Fluor wurde die Reaktion durch $CO_2$ (75 Torr) nicht beeinflußt. Für die Aktivierungsenergien ergaben sich folgende Werte:

0,3 % F : 98 kJ/mol

1,0 % F : 70 kJ/mol

Vergleicht man diese Werte mit den an reinem Aluminiumoxid erhaltenen Werten von 112 kJ/mol für den Gesamtaustausch bzw. mit dem Wert für die durch $CO_2$ nicht vergiftbare Reaktion von 107 kJ/mol, so könnte man vermuten, daß die auf reinem Aluminiumoxid nicht vergiftbaren Zentren schwache BRÖNSTED-Zentren sein könnten, die eine höhere Aktivierungsenergie für die Austauschreaktion bewirken als die durch Fluor neu gebildeten aktiveren BRÖNSTED-Zentren. Die Tatsache, daß fluorierte Oberflächen durch $CO_2$ nicht merklich vergiftet werden, steht in Übereinstimmung mit den früher beschriebenen Adsorptionsmessungen an fluorierten Aluminiumoxiden, bei denen nur sehr wenig $CO_2$ adsorbiert wird (5.2.1.).

In Übereinstimmung mit Literaturangaben [117], wonach durch Chlorieren nicht nur eine Erhöhung der BRÖNSTED-Aktivität erzielt, sondern die Gesamtaktivität gesteigert werden soll, wurde an $\gamma$-$Al_2O_3$ mit 0,7 % Cl eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $4{,}10 \cdot 10^{-3}$ (bei $320^{\circ}$ C Meßtemperatur und 75 Torr Benzolpartialdruck) gemessen. In Gegenwart von 95 Torr $CO_2$ sank die Reaktionsgeschwindigkeit auf $1{,}47 \cdot 10^{-3}$ ab. Gegenüber dem reinen $\gamma$-$Al_2O_3$ ergibt sich eine deutliche Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten auf den nicht vergifteten Proben, wobei die Aktivität der nicht mit $CO_2$ vergiftbaren Zentren anscheinend etwas stärker erhöht wird. Ihr Anteil an der Gesamtreaktion beträgt hier etwa 35 %.

5.3.3. Untersuchungen an Silizium-Aluminiumoxiden

Die Untersuchungen der Austauschreaktionen an Silizium-Aluminiumoxiden sollte genauere Aussagen über den H-D-Austausch an BRÖNSTED-Zentren ermöglichen, da diese Oxide hinsichtlich ihrer Acidität genauer untersucht worden sind [6, 99, 113, 115]. Darüber hinaus stellen sie wichtige Spaltkatalysatoren dar, so daß ihre Untersuchung auch, unabhängig vom angestrebten Vergleich mit dem Aluminiumoxid, von Interesse ist. An der spektroskopisch schon genauer untersuchten Reihe der Silizium-Aluminiumoxide mit unterschiedlichem Gehalt (5.1.3.) wurden deshalb auch kinetische Messungen durchgeführt, wobei die Bande bei 3615 $cm^{-1}$ bzw. 2670 $cm^{-1}$ zur Ermittlung des Umsatzes herangezogen wurde. Die für Silanolgruppen charakteristische scharfe OH-Bande bei 3745 $cm^{-1}$ tauscht generell wesentlich langsamer aus. Selbst beim Ausheizen unter Deuterium bei 530° C erfolgte kein vollständiger H-D-Austausch bei diesen Gruppen. Der geringe Anteil an deuterierten Silanolgruppen, der sich während eines normalen Austauschvorganges bildet, wird jedoch bei der Rückhydrierung wieder weitgehend umgesetzt. Dieses Verhalten läßt sich mit der Annahme deuten, daß nur die in unmittelbarer Nachbarschaft zu einem Austauschzentrum befindlichen Silanolgruppen einem H-D-Austausch zugänglich sind.

Bei der Untersuchung der Bande bei 3615 $cm^{-1}$ zeigte sich, daß hier - ähnlich wie beim stark fluorierten Aluminiumoxid - die Reaktion nicht mehr einheitlich als Reaktion erster Ordnung ablief: vielmehr werden jeweils zwei Reaktionen mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten beobachtet, wie in Abb. 43 für das Beispiel SiAl-60 dargestellt. Die beiden Reaktionen sind dann gut getrennt auswertbar, wenn die Meßtemperatur niedrig gewählt wird, hier 170° C. Bei höherer Meßtemperatur (ca. 300° C) ist die schnelle Reaktion nach kurzer Zeit praktisch schon vollständig abgelaufen, und man mißt danach nur die langsame Reaktion.

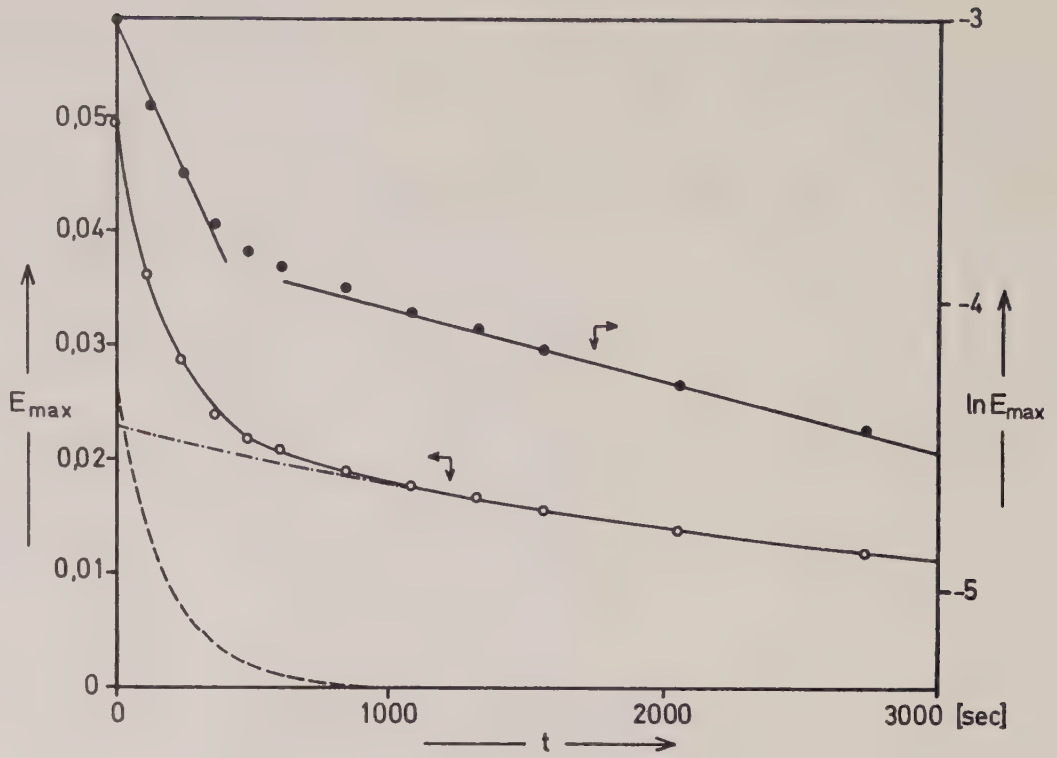



Abb. 43: H-D-Austausch zwischen Benzol und OH-Gruppen von SiAl-60 bei 280° C
-o-o- Extinktion der OH-Bande bei 3615 $cm^{-1}$ als Funktion der Zeit und
-·-·-, ---- Aufteilung auf zwei Teilreaktionen
-●-●- logarithmische Darstellung

Deshalb wurde eine vollständige Versuchsreihe bei niedriger Meßtemperatur (170° C) durchgeführt, um die Geschwindigkeitskonstanten - sowohl der langsamen als auch der schnellen Reaktion - für die verschiedenen Proben zu messen. Die Proben wurden jeweils bei 530° C ausgeheizt und dann - nach völliger Deuterierung - die Rückhydrierung mit Benzol (75 Torr) bei 170° C gemessen. Die Zahlenwerte wurden jeweils durch nicht lineare Ausgleichsrechnung für zwei überlagerte Reaktionen erster Ordnung ermittelt.

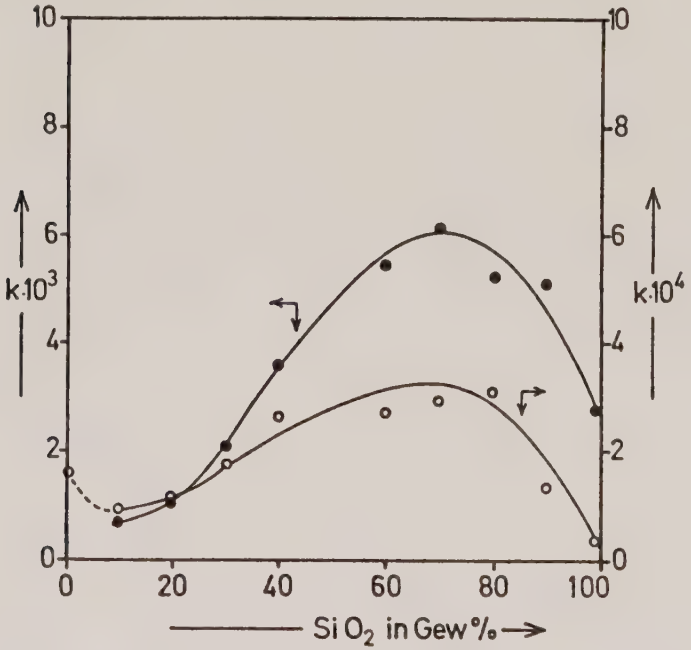



Abb. 44: Geschwindigkeitskonstanten der H-D-Austauschreaktion zwischen Benzol ($P_{C_6H_6}$ = 75 Torr) und den OD-Gruppen von deuteriertem $SiO_2$-$Al_2O_3$ bei 170° C

- ● schnelle Reaktion
- o langsame Reaktion

Auf diese Weise wurde auch die Auftrennung der beiden Reaktionen in Abb. 25 erhalten. Die so ermittelten Werte zeigt Abb. 44. Aus dieser Abbildung ist deutlich zu ersehen, daß sowohl die schnelle als auch die langsame Reaktion ihre Maximalwerte bei etwa 70 Gew.% $SiO_2$ besitzen. Der Kurvenverlauf stimmt gut mit dem Verlauf der BRÖNSTED-Zentrenzahl auf den Oxiden überein, wie Abb. 45 zeigt.

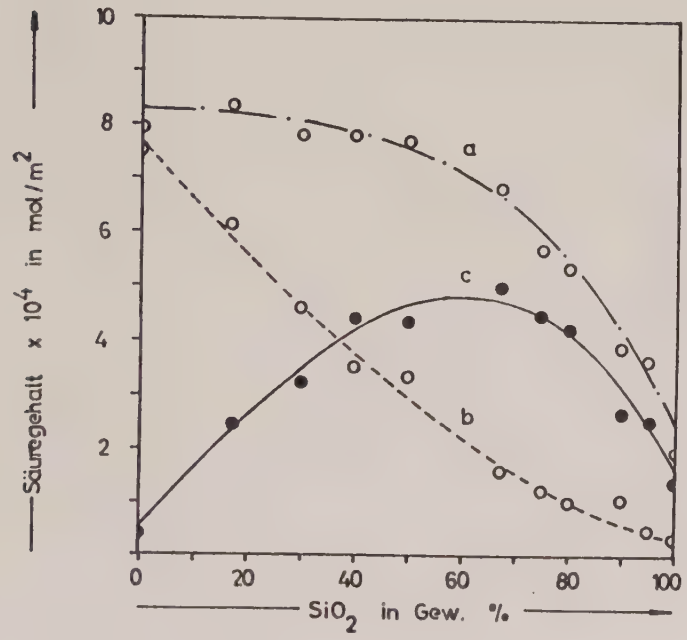



Abb. 45: Säuregehalt gemischter Silizium-Aluminiumoxide
a) (—·—) Gesamt-Säuregehalt für Zentren mit $H_o$+1,5
b) (---) LEWIS-Säuregehalt
c) (——) BRÖNSTED-Säuregehalt (c = a-b)
(Abbildung entnommen aus [100])

Sie ist aus [100] entnommen und bezieht sich auf eine Serie gemischter Silizium-Aluminiumoxide, die alle bei 500° C ausgeheizt und anschließend auf ihre Säureeigenschaften untersucht worden sind.

Schließlich wurden für diejenigen SiAl-Proben die Aktivierungsenergien - sowohl für die langsame als auch für die schnelle Reaktion - bestimmt, für die eine eindeutige Auswertung der Assoziatbande (bei 3615 bzw. 2670 $cm^{-1}$) möglich war. Für beide Reaktionen sinkt, wie aus Abb. 46 zu erkennen ist, die Aktivierungsenergie von SiAl-20 bis SiAl-70 etwa gleichmäßig ab. Schließlich erfolgt wieder ein Anstieg

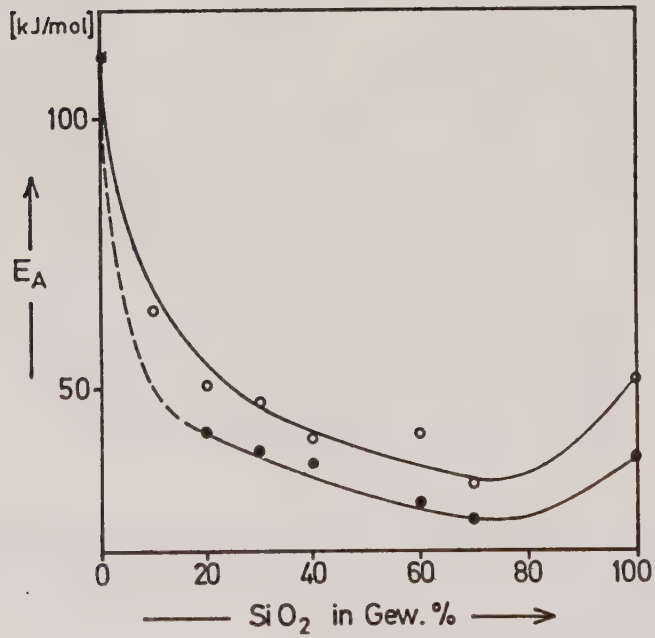



Abb. 46: Abhängigkeit der Aktivierungsenergien der H-D-Austauschreaktion vom $SiO_2$-Gehalt
- • $E_A$ für schnelle Reaktion
- o $E_A$ für langsame Reaktion

zum reinen $SiO_2$ hin, wobei nochmals darauf hingewiesen sei, daß die Aussage sich auf den Austausch der assoziierten OH-Gruppen bezieht.

Nach diesen Messungen ist nicht die Zunahme der BRÖNSTED-Zentrenzahl bestimmter Aktivität für die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit entscheidend, sondern die Reaktion wird mit steigendem $SiO_2$-Gehalt (bis 70 Gew.% $SiO_2$) durch eine eher abnehmende Anzahl von Zentren mit steigender Aktivität getragen. Der Anteil der Hydroxylgruppen, der durch die schnelle Reaktion ausgetauscht wird, erreicht bei SiAl-40 einen Wert von etwa 60 %, der bei höheren $SiO_2$-Gehalten annähernd konstant bleibt. Möglicherweise ist der Anstieg bei kleinen $SiO_2$-Gehalten damit zu erklären, daß die schnelle Reaktion auf der $SiO_2$-$Al_2O_3$-Phase (vgl. Kap. 5.1.3.) ablaufen kann, auf der $Al_2O_3$-Phase jedoch nur die langsame Reaktion stattfindet. Auf der $Al_2O_3$-Phase werden wahrscheinlich in Gegenwart von $SiO_2$ BRÖNSTED-Zentren erzeugt, und die Ausbildung der "Carbonat-Zentren" wird mit steigendem $SiO_2$-Gehalt unterbunden. Der bei hohen $SiO_2$-Gehalten etwa konstante Wert könnte daher rühren, daß auf der $SiO_2$-Phase hauptsächlich Silanolgruppen vorliegen, die praktisch nicht austauschen und in die Betrachtung nicht einbezogen wurden. Die Steigerung der Aktivität bis zu etwa 70 % $SiO_2$ könnte darauf zurückzuführen sein, daß sowohl auf der $Al_2O_3$- als auch der $SiO_2$-$Al_2O_3$-Phase aktive Zentren durch den Einbau von Siliziumatomen als Fehlstellen erzeugt werden. Weitergehende Aussagen können nicht gemacht werden, da bei den hohen Reaktionsgeschwindigkeiten Verfälschungen der Absolutwerte der Aktivierungsenergien möglich sind [118]. Die vergleichenden Aussagen bleiben jedoch auch unter diesen Umständen gültig.

An SiAl-60 wurden schließlich noch Vergiftungsversuche mit $CO_2$ durchgeführt. Wie nach den bisherigen Untersuchungen zu erwarten, bleibt die volle Aktivität erhalten.

## 5.4. H-D-Austausch zwischen anderen Kohlenwasserstoffen und OD-Gruppen oxidischer Oberflächen

Um den Einfluß verschiedener Strukturelemente des verwendeten Kohlenwasserstoffs auf den Austauschprozeß zu untersuchen, wurden folgende Kohlenwasserstoffe eingesetzt:

Hexan (als linearer gesättigter Kohlenwasserstoff),

3-Methyl-pentan (um den Einfluß einer Verzweigung zu untersuchen),

Cyclohexan und Methyl-cyclopentan (gesättigte Cyclen, in einem Falle nur mit sekundären, im anderen mit einem tertiären C-Atom) und

Hexen-1 (zur Untersuchung der Wirkung einer Doppelbindung).

Die Messungen wurden an $\gamma$-$Al_2O_3$-Typ C durchgeführt, das bei 530° C ausgeheizt war. Die Proben wurden jeweils mit Deuterium völlig deuteriert und dann mit dem entsprechenden Kohlenwasserstoff die Rückhydrierung gemessen.

Zunächst wurde an Hexan und Hexen überprüft, ob auch hier die - beim Benzol beobachtete - lineare Abhängigkeit vom Kohlenwasserstoffpartialdruck auftritt. Schon bei der Auswertung der Zeitabhängigkeit fiel auf, daß im Gegensatz zum Hexan, das hinsichtlich der OH-Konzentration einen einheitlichen Reaktionsablauf erster Ordnung besitzt, das Hexen einen abweichenden Kurvenverlauf zeigte, der sich - wie für Benzol auf Silizium-Aluminiumoxiden beschrieben - als Überlagerung zweier Reaktionen darstellen läßt.

Die Partialdruckabhängigkeit der verschiedenen Reaktio-

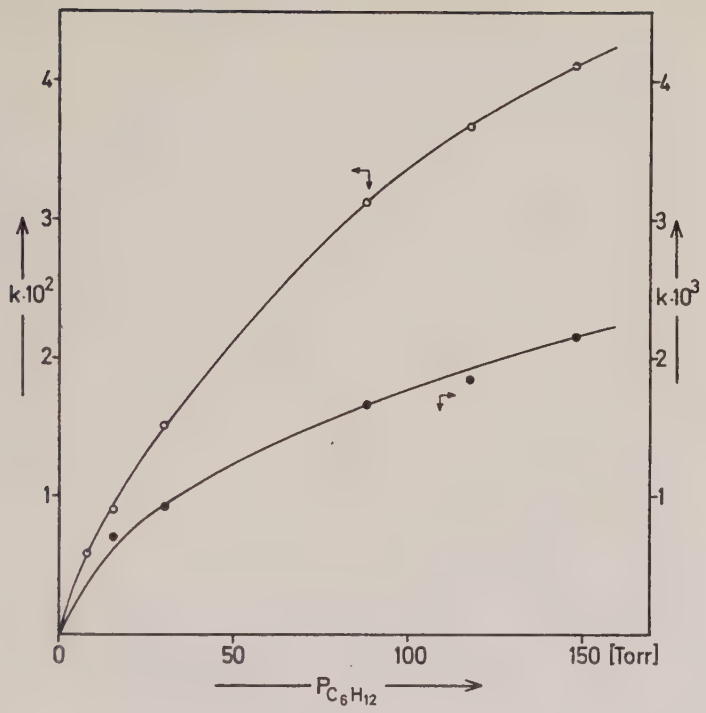



Abb. 47: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit des H-D-Austausches zwischen Hexen-1 und $\gamma$-$Al_2O_3$-d vom Hexen-Partialdruck ( $\theta$= 270° C)

o schnelle Reaktion

• langsame Reaktion

nen mit Hexen und Hexan wird in Abb. 47 bzw. 48 gezeigt.

Während die Reaktionsgeschwindigkeit des Hexans eine annäherend lineare Abhängigkeit vom Partialdruck besitzt, sind entsprechende Kurven für Hexen schon deutlich gekrümmt.

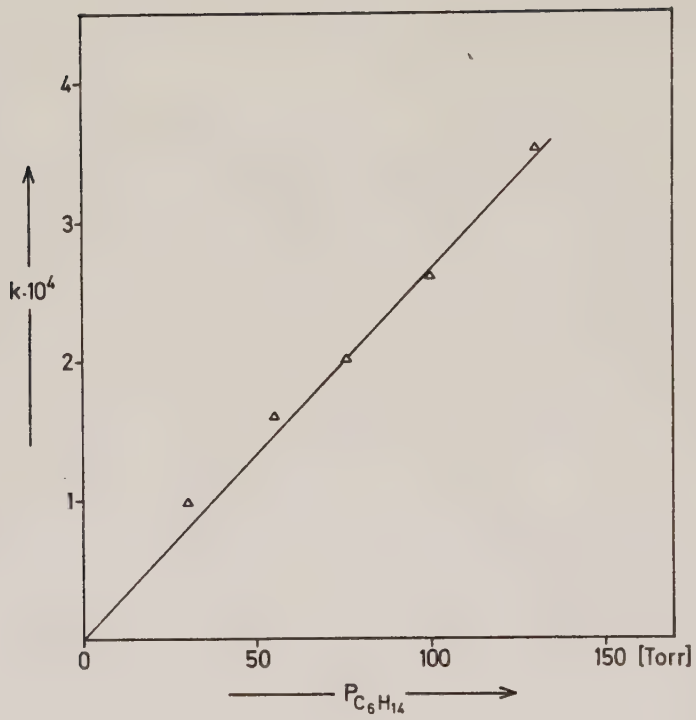



Abb. 48: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit des H-D-Austausches zwischen Hexan und $\gamma$-$Al_2O_3$-d vom Hexan-Partialdruck ( $\theta$= 345° C)

Für die gesättigten Kohlenwasserstoffe wurden die Geschwindigkeitskonstanten durch lineare Interpolation auf den Wert von 75 Torr umgerechnet, bei dem die Messungen mit Benzol hauptsächlich durchgeführt wurden. Die entsprechenden Werte für Hexen wurden der Abb. 47 entnommen.

In Tab. 13 sind die Geschwindigkeitskonstanten zusammengestellt.

| Kohlenwasserstoff | Meßtemp. [°C] | k [$sec^{-1}$] |
|---|---|---|
| Benzol | 330 | $4{,}56 \cdot 10^{-3}$ |
| Hexan | 330 | $1{,}21 \cdot 10^{-4}$ |
| 3-Methyl-pentan | 333 | $1{,}66 \cdot 10^{-3}$ (s)<br>$1{,}35 \cdot 10^{-4}$ (l) |
| Methyl-cyclo-pentan | 327 | $2{,}83 \cdot 10^{-3}$ (s)<br>$5{,}30 \cdot 10^{-5}$ (l) |
| Cyclohexan | 360 | $4{,}10 \cdot 10^{-5}$ |
| Hexen-1 | 330 | $*7{,}57 \cdot 10^{-2}$ (s)<br>$*5{,}40 \cdot 10^{-3}$ (l) |

Tab. 13: Geschwindigkeitskonstante der H-D-Austauschreaktion zwischen verschiedenen Kohlenwasserstoffen und OD-Gruppen von deuteriertem $\gamma$-$Al_2O_3$ ($p_{kw}$ = 75 Torr)

(s): schnelle Reaktion
(l): langsame Reaktion
* : Werte durch lineare Interpolation berechnet

Man erkennt, daß die wesentlichen (langsamen) Reaktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe erheblich langsamer ablaufen als mit Benzol. Die schnellen Reaktionen, die allerdings nur einen kleinen Anteil an dem gesamten Austausch haben, besitzen bei 3-Methyl-pentan und Methyl-cyclopentan, bei denen sie nur beobachtet wurden, auch niedrigere Geschwindigkeitskonstanten als mit Benzol. Die cyclischen Alkane sind deutlich weniger reaktiv. Mit Cyclohexan war bei 330° C keine Reaktion eindeutig nachweisbar. Erst bei höheren Meßtempera-

turen (> 360° C) erfolgte eine langsame Reaktion, die noch deutlich langsamer als die langsame Reaktion mit Methyl-cyclopentan ablief. Die schnelleren Reaktionsanteile könnten - da nur bei 3-Methyl-pentan und Methyl-cyclopentan beobachtet - auf das tertiäre Kohlenstoffatom in diesen Substanzen zurückzuführen sein.

Diese Annahme stimmt mit Beobachtungen von M c C O S H und K E M B A L L [52] überein, die für H-D-Austauschreaktionen zwischen Kohlenwasserstoffen und Deuterium über $Al_2O_3$ bzw. $SiO_2$-$Al_2O_3$ eine höhere Austauschgeschwindigkeit fanden, wenn Kohlenwasserstoffe mit tertiärem C-Atom verwendet wurden. Die Reaktivität des Hexens ist erheblich höher, so daß nur Messungen bei tieferen Temperaturen ausgewertet werden konnten. Die in Tab. 13 angegebenen Werte wurden unter Verwendung der Aktivierungsenergie hochgerechnet. Man erkennt hieraus die Bedeutung von π-Elektronen für die Austauschreaktion. Die nicht konjugierten π-Elektronen des Hexens führen zu einer erheblich höheren Austauschrate als sie mit Benzol beobachtet wurde; nur die langsame Reaktion besitzt die gleiche Größenordnung.

Die Bedeutung des π-Elektronensystems für Austauschreaktionen ist auch beim Austausch mit Deuterium gezeigt, wobei Vinyl-Wasserstoffatome von Olefinen [5, 7] und Ring-Wasserstoffatome von Aromaten [14] schneller austauschen als Wasserstoffatome gesättigter Kohlenwasserstoffe [15]. Für die Reaktionen mit Hexan und Hexen wurden auch die Aktivierungsenergien ermittelt. Für Hexan ergab sich im Bereich von 320 - 360° C ein Wert von 130 kJ/mol; für Hexen im Bereich von 200 - 270° C für die schnelle Reaktion 45 kJ/mol und für die langsame 58 kJ/mol.

Schließlich wurden einige Messungen durchgeführt, um die Vergiftbarkeit der Austauschreaktionen durch $CO_2$ zu untersuchen. Für die Alkane - gemessen wurden Hexan und 3-Methyl-

pentan - wurde keine Vergiftung beobachtet, sondern die Reaktionsgeschwindigkeiten erhöhten sich sogar geringfügig. Dieser Effekt war jedoch so gering, daß er nicht als völlig gesichert angesehen werden kann. Für Hexen ergaben sich bei 200° C Meßtemperatur folgende Werte der Geschwindigkeitskonstanten bei einem $CO_2$-Partialdruck von 95 Torr:

| Reaktion | ohne $CO_2$ | mit $CO_2$ |
|---|---|---|
| schnelle | $1{,}68 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}07 \cdot 10^{-2}$ |
| langsame | $0{,}93 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}13 \cdot 10^{-3}$ |

Für die langsame Reaktion ergab sich also, wie bei den Alkanen, eine leichte Beschleunigung, während die schnelle Reaktion verzögert wurde. Die schwächere Vergiftung der Austauschreaktion des Hexens - im Vergleich zum Benzol - durch $CO_2$ könnte darauf zurückzuführen sein, daß Hexen in der Lage ist, auch bei höheren $CO_2$-Partialdrucken das $CO_2$ von den Austauschplätzen zu verdrängen.

Zusammenfassend läßt sich danach sagen, daß sich der Austauschmechanismus für gesättigte Kohlenwasserstoffe auf Aluminiumoxid von demjenigen für ungesättigte unterscheidet, wobei möglicherweise der langsame Austausch des Hexens nach dem Alkan-Mechanismus erfolgen könnte. Zwei Übersichtsversuche wurden schließlich mit Hexan und Hexen auf Silizium-Aluminiumoxid (SiAl-40) durchgeführt. Während Hexan etwa mit der gleichen Geschwindigkeit reagierte wie auf Aluminiumoxid, war die Reaktionsgeschwindigkeit des Hexens deutlich höher als auf $\gamma$-$Al_2O_3$.

Die Alkan-Austauschzentren aus Aluminiumoxid können danach keine BRÖNSTED-Säure-Zentren sein, da andernfalls die Reaktivität auf SiAl-40 erheblich höher sein müßte als auf Aluminiumoxid.

## 5.5. H-D-Austausch zwischen Wasserstoff bzw. Deuterium und OD- bzw. OH-Gruppen oxidischer Oberflächen

Der H-D-Austausch der Hydroxylgruppen mit Deuterium - bzw. die Rückhydrierung - wurden untersucht, um Vergleiche mit dem Austausch mit Kohlenwasserstoffen zu ermöglichen. Außerdem sollte an diesem System der Einfluß von Platin auf den H-D-Austausch der OH-Gruppen überprüft werden. Wie Abb. 49 zeigt, verläuft der Austausch auf $\gamma$-$Al_2O_3$-Typ C einheitlich als Reaktion erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten liegen in der Größenordnung, die auch für Benzol gefunden wurde.

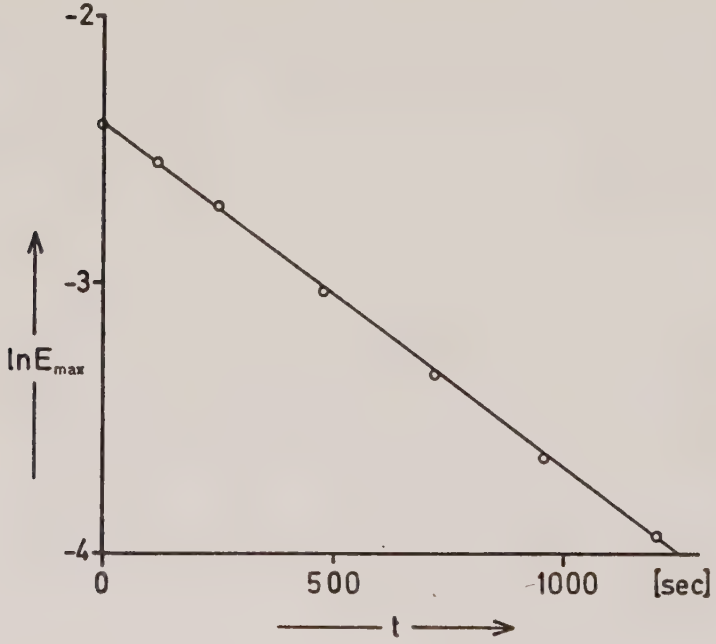



Abb. 49: Reaktionsgeschwindigkeit des H-D-Austausches zwischen Wasserstoff und OD-Gruppen von deuteriertem $\gamma$-$Al_2O_3$ ($P_{H_2}$ = 75 Torr, $\theta$ = 310° C)

In Abb. 50 ist die Partialdruckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten dargestellt. Im Bereich bis zu etwa 150 Torr ist die Kurve innerhalb der Meßgenauigkeit linear. Aus einer Reihe von Messungen bei verschiedenen Temperaturen, bei denen jeweils die Hydrierungs- und die Deuterierungsreaktion verfolgt wurden, zeigte sich, daß innerhalb der Meßgenauigkeit kein Isotopieeffekt vorhanden ist.

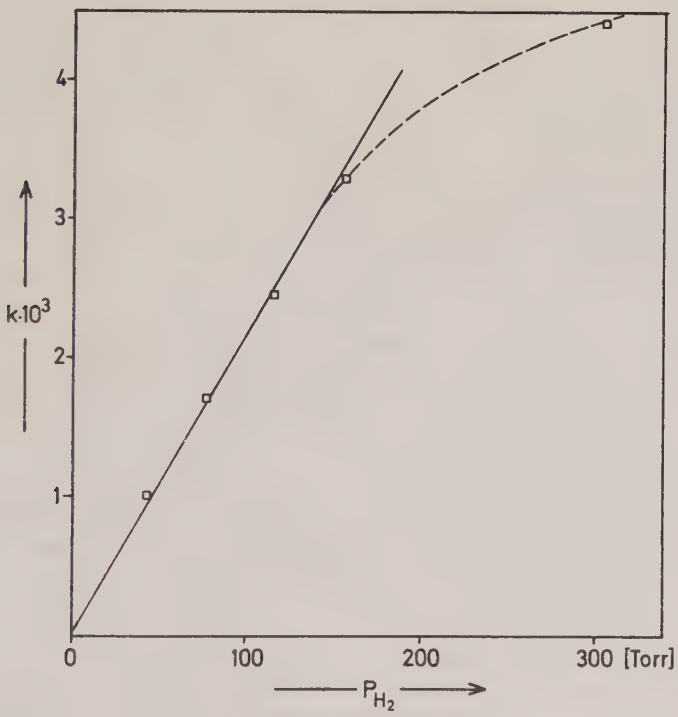



Abb. 50: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit des H-D-Austausches zwischen Wasserstoff und $\gamma$-$Al_2O_3$-d vom Wasserstoff-Partialdruck ( $\theta$ = 310° C)

Aus der in Abb. 51 gezeigten Arrhenius-Darstellung für beide Reaktionen ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 76 kJ/mol. Versuche, die Reaktion mit $CO_2$ zu vergiften, waren erfolglos, die Reaktivität blieb in Gegenwart von $CO_2$ unverändert: ohne $CO_2$ betrug der Wert der Geschwindigkeitskonstanten bei 345° C $5{,}68 \cdot 10^{-3}$ $sec^{-1}$ und mit $CO_2$ $5{,}30 \cdot 10^{-3}$ $sec^{-1}$.

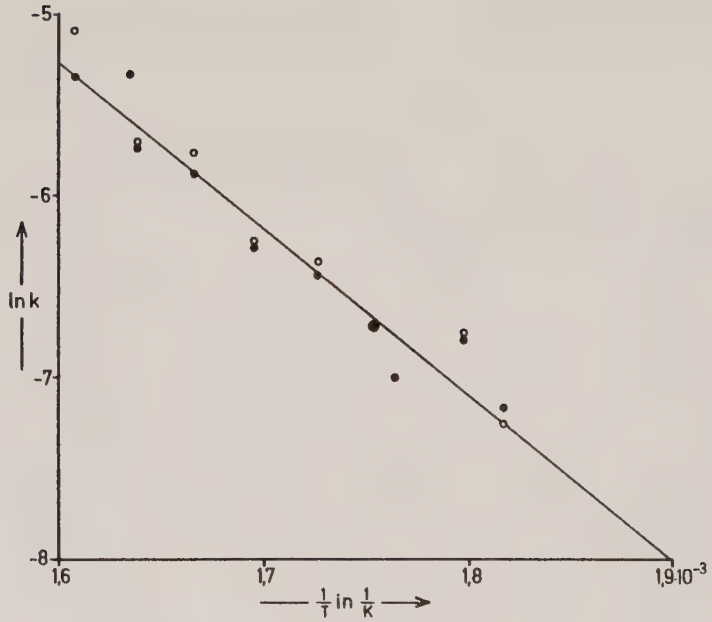



Abb. 51: Arrhenius-Diagramm für H-D-Austausch zwischen (o) Wasserstoff-$Al_2O_3$-d und (•) Deuterium-$Al_2O_3$ ($P_{H_2,D_2}$ = 75 Torr)

Zwei Übersichtsversuche wurden schließlich mit stark fluoriertem $Al_2O_3$ (6 %F) und SiAl-40 durchgeführt. Bei den fluorierten Proben trat im Vergleich zu den reinen Oxiden eine deutliche Verminderung der Austauschaktivität ein, was im Gegensatz zu dem Austauschverhalten mit Benzol steht. Für den Austausch mit Wasserstoff existieren somit andersartige Zentren als für Benzol. Weder die durch $CO_2$ vergiftbaren Zentren noch die BRÖNSTED-Zentren, die auf fluoriertem Aluminiumoxid entstehen, sind für den Austausch mit Wasserstoff bzw. Deuterium wesentlich. Dieses Ergebnis wird durch die Messung mit SiAl-40 bestätigt, bei der eine deutlich niedrigere Austauschgeschwindigkeit ($2{,}65 \cdot 10^{-3}$ $sec^{-1}$) als bei reinem $Al_2O_3$ ($6{,}07 \cdot 10^{-3}$ $sec^{-1}$) unter gleichen Bedingungen (Reaktionstemperatur $350^{o}$ C) gefunden wurde.

Von großem Interesse war schließlich die Frage nach dem Einfluß von fein verteiltem Platin auf der Oxidoberfläche auf die Austauschreaktionen. Von C A R T E R et al. [58] ist eine Beschleunigung des Austausches beobachtet worden, der allerdings nur bei sehr geringen Platingehalten (ca. $10^{-3}$ % Pt) ausgeprägt sein soll. Die Autoren vermuten eine hemmende Wirkung von Chlor. Hier wurden Messungen an Proben mit höheren Platin-Gehalten durchgeführt. Zunächst wurde eine Probe untersucht, bei der Platin - wie bei der technischen Katalysatorherstellung üblich - in Form von Hexachloroplatinsäure aufgebracht wurde (= 10 % Pt). Als Vergleich diente eine $\gamma$-$Al_2O_3$-Pille (Typ C) ohne Platin, die durch Übertragung von HCl in der Meßzelle chloriert worden war ($\gamma$-$Al_2O_3$ ohne Pt, chloriert). Bei der Mischung zeigte sich, daß die Vergleichspille eine deutlich höhere Austauschaktivität besaß, als es für das reine Oxid zu erwarten wäre. Auf beiden Proben wurde keine einheitliche Reaktion erster Ordnung beobachtet. Bei der Auswertung wurden auch hier zwei überlagerte Reaktionen angenommen.

Es ergaben sich dann bei 250° C für die Geschwindigkeitskonstanten folgende Werte:

| Oxid | Geschwindigkeitskonstante | |
|---|---|---|
| | $k_{schnell}$ | $k_{langsam}$ |
| $\gamma$-$Al_2O_3$ (mit 10 % Pt) | $1{,}33 \cdot 10^{-2}$ | $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ |
| $\gamma$-$Al_2O_3$ (ohne Pt,Chl.) | $0{,}87 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ |
| $\gamma$-$Al_3O_3$ (rein) | - | $2{,}94 \cdot 10^{-4}$ |

Da der beschleunigende Effekt durch die Chlorierung der Pillen zumindest teilweise verfälscht sein kann, wurden die weiteren Messungen mit Oxid durchgeführt, auf das das Platin mit dem Komplex $[Pt(NO_2)_2(NH_3)_2]$ aufgetragen wurde. Die Vergleichsprobe wurde mit einer vergleichbaren Menge an $NH_4NO_3$ imprägniert. An diesen Proben mit 1 bzw. 10 % Pt wurden Messungen bei 310° C durchgeführt. Bei den Proben mit 1 % Pt wurde, wie bei der Vergleichsprobe, eine einheitliche Reaktion erster Ordnung beobachtet. Die Geschwindigkeitskonstante der Pt-haltigen Probe ($4{,}83 \cdot 10^{-3}$ $sec^{-1}$) war deutlich erhöht gegenüber derjenigen der Vergleichspille ($2{,}80 \cdot 10^{-3}$ $sec^{-1}$).

Bei der Probe mit höherem Pt-Gehalt mußten wieder zwei Reaktionen zur Auswertung herangezogen werden:
$k_1 = 2{,}26 \cdot 10^{-2}$; $k_2 = 2{,}03 \cdot 10^{-3}$. Für die Vergleichspille ergab sich ein Wert von $3{,}01 \cdot 10^{-3}$ $sec^{-1}$. Die langsame Reaktion auf der Pt-haltigen Pille könnte der Geschwindigkeit nach der Reaktion entsprechen, die nicht durch Platin beschleunigt ist.

Das eingehende Studium des Einflusses von Metallen auf den H-D-Austausch der Hydroxylionen von Oxidoberflächen ist Ziel einer gesonderten Untersuchung.

## 6. ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurde eine Infrarotküvette konstruiert und die technischen Voraussetzungen geschaffen, um die Kinetik des H-D-Austausches zwischen Wasserstoff bzw. Kohlenwasserstoffen und den OH-Gruppen von Oxidkatalysatoren IR-spektroskopisch zu verfolgen.

2. Verschiedene Aluminiumoxide der γ- und η-Modifikation sowie gemischte Silizium-Aluminiumoxide wurden spektroskopisch charakterisiert. Unterschiede in der Struktur der OH-Gruppen zwischen γ- und η-Aluminiumoxiden sowie ein Einfluß der Calcinierungstemperatur auf die Intensitätsverhältnisse der OH-Banden konnten festgestellt werden. Einflüsse einer Halogenierung auf diese Oberflächen wurden untersucht, wobei eine starke Wechselwirkung der basischen Hydroxylgruppen mit den Halogenen (besonders mit Fluor) beobachtet wurde.

3. Im Zusammenhang mit der vergiftenden Wirkung des $CO_2$ beim H-D-Austausch wurde die $CO_2$-Adsorption an den Katalysatoren detailliert untersucht und die verschiedenen Adsorptions-Spezies interpretiert. $CO_2$ wird in Form von Carbonat und Hydrogencarbonat adsorbiert, wobei die Carbonat-Struktur fester an der Oberfläche gebunden ist. Durch Vergleich von thermogravimetrischen und spektroskopischen Daten wurde die Zahl der $CO_2$-Adsorptionszentren abgeschätzt. Die Zentrenzahl der Carbonatspezies ist beim η-$Al_2O_3$ doppelt so groß wie beim γ-$Al_2O_3$.

4. Die Kinetik des H-D-Austausches zwischen Benzol bzw. Benzol-$d_6$ und den OH- bzw. OD-Gruppen von Aluminiumoxiden wurde gemessen. Es wurde eine Abhängigkeit der Austauschrate vom Dehydratisierungsgrad der Oxidoberfläche festgestellt. γ-Aluminiumoxid-Proben, die aus verschiedenen Ausgangsstoffen hergestellt wurden, zeigten bei gleichen Versuchsbedingungen untereinander gleiche Aktivität, die aber nur etwa halb so groß ist wie diejenige von η-$Al_2O_3$.

5. Vergiftungsversuche mit $CO_2$ zeigten, daß $CO_2$ als Carbonat gebunden sein muß, um die Reaktion mit Benzol-$d_6$ zu behindern. Die aktiven Zentren könnten danach aus benachbarten Säure-Base-Paaren bestehen. Für den H-D-Austausch zwischen Benzol bzw. Benzol-$d_6$ und OD- bzw. OH-Gruppen bleibt bei höherer Bedeckung der Oberfläche mit $CO_2$ ein Teil der Reaktion erhalten, der vermutlich auf Zentren - die nicht mit $CO_2$ vergiftbar sind - abläuft.

6. Messungen der Austauschrate auf Silizium-Aluminiumoxiden zeigten, daß auch BRÖNSTED-Säure-Zentren eine Reaktion mit Benzol katalysieren, wobei die Reaktion schneller als auf Aluminiumoxid abläuft. Dagegen läuft der Austausch mit Wasserstoff bzw. Deuterium und gesättigten Kohlenwasserstoffen auf $SiO_2$-$Al_2O_3$-Mischoxiden langsamer ab als auf $Al_2O_3$. Fluoriertes und chloriertes Aluminiumoxid zeigten grundsätzlich gleiche Eigenschaften wie Silizium-Aluminiumoxide, wobei die Beeinflussung durch Fluor wesentlich stärker ist. Dabei sind die Reaktionen auf Silizium-Aluminiumoxiden - wie auf halogenierten Aluminiumoxiden - nicht mit $CO_2$ vergiftbar.

7. Versuche mit anderen Kohlenwasserstoffen sowie mit Wasserstoff auf deuterierten Aluminiumoxiden ergaben folgende Reihenfolge steigender Reaktivität: Cyclohexan, Methylcyclopentan, Hexan, 3-Methylpentan, Wasserstoff, Benzol, Hexen-1. Die unterschiedliche Wirksamkeit von $CO_2$ als Gift hierbei zeigt, daß mehrere Austauschmechanismen existieren.

8. Fein verteiltes Platin beeinflußt die Reaktion mit Wasserstoff bzw. Deuterium stark. Der größte Teil der OH-Gruppen reagiert sehr schnell. Die weitere Reaktion läuft wesentlich langsamer - etwa mit der Austauschgeschwindigkeit auf reinem Oxid - ab.

LITERATURVERZEICHNIS

1) P. SABATIER, Die Katalyse in der organischen Chemie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1914
2) F. H. CAUWELAERT, W. K. HALL, Trans. Faraday Soc. 66, 454 (1970)
3) H. PINES, J. RAVOIRE, J. Phys. Chem. 65, 1859 (1961)
4) Y. AMENOMIYA, J. Catal. 22, 109 (1971)
5) J. W. HIGHTOWER, W. K. HALL, Trans. Faraday Soc. 66, 477 (1970)
6) J. B. PERI, J. Phys. Chem. 70, 3168 (1966)
7) J. HIGHTOWER, W. K. HALL, J. Catal. 13, 161 (1969)
8) H. R. GERBERICH, W. K. HALL, J. Catal. 5, 99 (1966)
9) D. S. MACIVER, W. H. WILMOT, J. M. BRIDGES, J. Catal. 3, 502 (1964)
10) A. CORADO, A. KISS, H. KNÖZINGER, H.-D. MÜLLER, J. Catal. 37, 68 (1975)
11) M. P. ROSYNEK, J. W. HIGHTOWER, Proc. 5th Int. Congr. Catal. 58, 851 (1972)
12) B. T. HUGHES, C. KEMBALL, J. K. TYLER, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 71, 1285 (1975)
13) M. P. ROSYNEK, W. D. SMITH, J. W. HIGHTOWER, J. Catal. 23, 204 (1971)
14) P. C. SAUNDERS, J. W. HIGHTOWER, J. Phys. Chem. 74, 4323 (1970)
15) J. G. LARSON, W. K. HALL, J. Phys. Chem. 69, 3080 (1965)
16) G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, Princeton, N.Y. (1945)
17) D. S. SCHONLAND, Molekular Symmetrie, Van Nostrand, Reinhold Company London (1965)
18) E. B. WILSON, J. C. DECIUS, P. C. CROSS, Molecular Vibrations, Mc Graw Hill N.Y. (1955)

19) W. BRÜGEL, An Introduktion to Infrared Spectroscopy Methuen, London (1962)
20) G. HORLICK, A. Spectroscopy 22, 617 (1968)
21) P. R. GRIFFITHS, Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy, J. Wiley & Sons, Inc. N. York (1975)
22) Robert J. BELL, Introductory Fourier-Transform-Spectroscopy, Acad. Press N.Y. (1972)
23) H. G. ZACHMANN, Mathematik für Chemiker, Verl. Chemie, Weinheim (1972)
24) P. FELLGETT, J. Phys. Radium 19, 187 (1958)
25) A. GIRARD, P. JACQUINOT, Advanced Optical Techniques, Ed. A.C.S. van Hell, North Holland Publ. (1967)
26) ATSUMU OZAKI, Isotopic Studies of Heterogeneous Catalysis, Kodansha Ltd Tokyo(1977)
27) K. TANAKA, H. NIHIRA, A. OZAKI, J. Phys. Chem. 74, 4510 (1970)
28) A. L. DENT, R. J. KOKES, J. Phys. Chem. 73, 3781 (1969)
29) Y. MORIKAWA, A. OZAKI, J. Catal. 23, 97 (1971)
30) J. C. JUNGERS, H. S. TAYLOR, J. Am. Chem. Soc. 57, 679 (1935)
31) J. W. HIGHTOWER, H. R. GERBERICH, W. K. HALL, J. Catal. 7, 57 (1967)
32) J. W. HIGHTOWER, W. K. HALL, J. Phys. Chem. 71, 1014 (1967)
33) C. GILVARG, K. BLOCH, J. Am. Chem. Soc. 72, 5792 (1950)
34) A. WEISSBACH, D. ELWYN, D. B. SPRINSON, J. Am. Chem. Soc. 72, 3316 (1950)
35) E. R. S. WINTER, Adv. Catalysis 10, 196 (1958)
36) G. K. BORESKOV, Adv. Catalysis 15, 286 (1964)
37) J. NOVAKOVA, Catalysis Rev. 4, 77 (1970)
38) K. KLIER, K. KUCHYNKA, J. Catal. 6, 62 (1966)
39) T. UCHIJIMA, K. KAKIHARA, Y. YONEDA, J. Chem. Soc. Japan 2303 (1972)
40) J. B. PERI, J. Phys. Chem. 79, 1582 (1975)

41) D. D. ELEY, P. R. NORTON,
Disc. Faraday Soc. 41, 135 (1966)
42) D. A. DOWDEN, N. MACKENZIE, B. M. W. TRAPRIELL,
Adv. Catal. 9, 65 (1957)
43) R. J. BREAKSPERE, D. D. ELEY, P. R. NORTON,
J. Catal. 27, 215 (1972)
44) R. P. EISCHENS, W. A. PLISKIN, M. J. D. LOW,
J. Catal. 1, 180 (1962)
45) S. NAITO, H. SHIMIZU, E. HAGIWARA, T. ONISHI,
K. TAMARU, Trans. Faraday Soc. 67, 1519 (1971)
46) W. C. CONNER, R. J. KOKES,
J. Catal. 36, 199 (1975)
47) S. TSUCHIYA, Y. AMENOMIYA, R. J. CVETANOVIC,
J. Catal. 20, 1 (1971)
48) M. S. SCURRELL, C. KEMBALL,
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 72, 818 (1976)
49) J. W. HIGHTOWER, W. K. HALL,
J. Am. Chem. Soc. 89, 778 (1967)
50) J. W. HIGHTOWER, C. KEMBALL,
J. Catal. 4, 363 (1965)
51) R. HIERL, H. KNÖZINGER, W. SCHUBART,
Z. Phys. Chem. 106, 109 (1977)
52) R. Mc COSH, C. KEMBALL,
J. Chem. Soc. (A) 1555 (1968)
53) A. OZAKI, K. KIMURA, J. Catal. 3, 395 (1964)
54) G. PARRAVANO, E. F. HAMMEL, H. S. TAYLOR,
J. Am. Chem. Soc. 70, 2269 (1948)
55) L. G. LARSON, J. W. HIGHTOWER, W. K. HALL,
J. Org. Chem. 31, 1225 (1966)
56) H. DUNKEN, P. FINK, Z. Chem. 6, 194 (1966)
57) W. K. HALL, H. P. LEFTIN, F. J. CHESELSKE,
D. E. O'REILLY, J. Cat. 2, 506 (1963)
58) J. L. CARTER, P. J. LUCCHESI, P. CORNEIL,
D. J. C. YATES, J. H. SINFELT,
J. Phys. Chem. 69, 3070 (1965)

59) D. J. C. YATES, P. J. LUCCHESI,
J. Phys. Chem. 67, 1197 (1963)
60) D. J. C. YATES, P. J. LUCCHESI,
J. Phys. Chem. 35, 243 (1961)
61) W. K. HALL, F. E. LUTINSKI,
J. Catal. 2, 518 (1963)
62) W. K. HALL, F. E. LUTINSKI, H. R. GERBERICH,
J. Catal. 3, 512 (1964)
63) J. B. PERI, R. B. HANNAN, J. Phys. Chem. 64, 1526 (1960)
64) J. H. BOER, Physical and Chemical Aspects of Adsorbents
and Catalysis, Acad. Press, London, N.Y. (1970)
65) D. S. MACIVER, H. H. TOBIN, R. T. BARTH,
J. Catal. 2, 485 (1963)
66) A. J. LEONARD, F. van CAUWALAERT, J. J. FRIPIAT,
J. Phys. Chem. 71, 695 (1967)
67) SAALFELD, H. NEUES, J. Miner. Add. 95, 1 (1960)
68) J. B. PERI, J. Phys. Chem. 69, 211 (1965)
69) J. B. PERI, J. Phys. Chem. 69, 220 (1965)
70) M. ZAMORA, A. CORDOBA, J. Phys. Chem. 82, 584 (1978)
71) A. ZECCHINA, Disc. Faraday Soc. 52, 89 (1971)
72) E. BORELLO, A. CIMINO, G. GHIOTTI et al.,
Disc. Faraday Soc. 52, 149 (1971)
73) C. MORTERRA, G. GHIOTTI, E. GARRONE, F. BOCCUZZI,
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 72, 2722 (1976)
74) A. A. TSYGANENKO, V. N. FILIMONOV,
J. Mol. Struct. 19, 579 (1973)
75) H. KNÖZINGER, P. RATNASAMY,
Catal. Rev. Sci. Eng. 17(1), 31 (1978)
76) E. BAUMGARTEN, D. HOLLENBERG, Unveröffentlichte
Ergebnisse Universität Düsseldorf (1979)
77) E. BAUMGARTEN, F. WEINSTRAUCH,
Spectrochim. Acta 34A, 1155 (1978)
78) F. WEINSTRAUCH, Dissertation,
Universität Düsseldorf (1976)
79) R. P. CHASMAR, B. Sc. J. L. CRASTON, G. ISAACS,
A. S. YOUNG, J. Scientific Instruments 28, 206 (1951)
80) D. HOLLENBERG, Dissertation Universität Düsseldorf (1980)

81) H. HÖFFKES, Dissertation Universität Düsseldorf (1977)
82) H. R. GERBERICH, F. E. LUTINSKI, W. K. HALL,
J. Catal. 6, 209 (1966)
83) E. BAUMGARTEN, F. WEINSTRAUCH,
Spectrochim. Acta 35A, 1315 (1979)
84) E. BORELLO, G. DELLA GATTA, B. FUBINI, C. MORTERRA,
G. VENTURELLO, J. Catal. 35, 1 (1974)
85) H. E. HALLAM, J. Catal. 14, 104 (1969)
86) SAALFELD, MEHROTA, Naturwissenschaften 53, 128
87) J. B. PERI, J. Phys. Chem. 70, 1482 (1966)
88) P. O. SCOKART, S. A. SELIM, J. P. DAMON, P. G. ROUXHET,
J. COLLOID and Jnt. Scien. 70, 209 (1979)
89) T. R. HUGHES, H. M. WHITE, R. J. WHITE,
J. Catal. 13, 58 (1969)
90) R. S. McDONALD, J. Phys. Chem. 62, 1168 (1958)
91) M. R. BASILA, J. Chem. Phys. 35, 1151 (1961)
92) M. R. BASILA, J. Phys. Chem. 66, 2223 (1962)
93) J. B. PERI, J. Phys. Chem. 70, 2937 (1966)
94) J. B. PERI, HENSLEY JR., J. Phys. Chem. 72, 2926 (1968)
95) H. A. BENESI, A. C. JONES, J. Phys. Chem. 63, 179 (1959)
96) J. B. PERI, J. Catal. 41, 227 (1976)
97) E. P. PARRY, J. Catal. 2, 371 (1963)
98) M. R. BASILA, Th. R. KANTNER, K. H. RHEE,
J. Phys. Chem. 68, 3197 (1964)
99) J. A. SCHWARZ, B. G. RUSSEL, H. F. HARNSBERGER,
J. Catal. 54, 303 (1978)
100) K. TANABE, Solid Acids and Bases,
Academic Press, New York (1970)
101) L. H. LITTLE, C. H. AMBERG,
Can. J. Chem. 40, 1997 (1962)
102) P. FINK, Z. Chem. 7, 324 (1967)
103) S. J. GREGG, J. D. F. RAMSAY,
J. Phys. Chem. 73, 1243 (1969)
104) N. D. PARKYNS, J. Chem. Soc. (A) 410 (1969)
105) N. D. PARKYNS, J. Phys. Chem. 75, 526 (1971)
106) M. P. ROSYNEK, J. Phys. Chem. 79, 1280 (1975)

107) C. MORTERRA, A. ZECCHINA, S. COLUCCIA,
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 1544 (1977)
108) Y. AMENOMIYA, Y. MORIKAWA, G. PLEIZIER,
J. Catal. 46, 431 (1977)
109) L. H. LITTLE, Infrared Spectra of Adsorbed Species,
Academic Press, London, 1966
110) K. NAKAMOTO, Infrared Spectra of Inorganic and
Coordination Compounds, Wiley London 1963
111) J. W. HIGHTOWER, Am. Chem. Soc. 18, 262 (1973)
112) G. DELLA GATTA, B. FUBINI, G. GHIOTTI, C. MORTERRA,
J. Catal. 43, 90 (1976)
113) J. B. PERI, J. Phys. Chem. 72, 2917 (1968)
114) A. UENO, C. O. BENNET, J. Catal. 54, 31 (1978)
115) E. FEDORYNSKA, T. WOZNIEWSKI, S. MALINOWSKI,
I. AHMED, A. MADURA, J. Coll. and Interface Sc.
69, 469 (1979)
116) U. HOFFMANN, H. HOFMANN, Einführung in die Optimierung,
Verlag Chemie Weinheim (1973)
117) M. TANAKA, S. OGASAWARA, J. Catal. 25, 111 (1972)
118) G. ADOLPHI, Lehrbuch der chemischen Verfahrenstechnik,
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie,
Leipzig (1967)

## Lebenslauf

Am 30.07.1946 wurde ich in Karditsa, Griechenland, als zweites Kind des Buchhalters Georgios Zachos und seiner Frau Andromachi, geb. Papanikolaou, geboren.

Von 1952 bis 1958 besuchte ich die Volksschule in Karditsa und anschließend das erste sechsklassige Knabengymnasium in Karditsa, das ich 1964 mit der Hochschulreife verließ.

Nach abgelegter Prüfung habe ich im Oktober 1964 mit dem Studium der Physik an der Aristoteles-Universität in Thessaloniki begonnen. Die Diplomarbeit wurde 1968 am Institut für Physikalische Chemie, unter der Leitung von Prof. Dr. D. Giannakoudakis, angefertigt.

Danach verließ ich Griechenland aus politischen Gründen und arbeitete in Deutschland bis 1976 als Techniker bei den Firmen Philips und Rank Xerox.

Erst 1976 konnte ich nach Griechenland zurückkehren und im Juli 1976 dort meine Diplom-Prüfung ablegen.

Am 01.02.1977 begann ich mit der Arbeit an der vorliegenden Dissertation am Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf - Institutsdirektor Prof. Dr. H.-H. Perkampus - unter der Leitung von Prof. Dr. E. Baumgarten.

Seit dem 28.12.1972 bin ich mit meiner Frau Froso, geb. Kalywa, verheiratet. Wir haben zwei Söhne.